

ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Kimya Anabilim Dalı Doktora Programı öğrencisi Dilek YILDIZ tarafından hazırlanan “Bazı Metal iyonlarının Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu ile Zenginleştirilerek AAS ile tayini ve Analiz Koşullarının Deneysel Tasarım ile Optimizasyonu” başlıklı tez, 23.09.2011 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

Unvanı, Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan : Prof. Dr. Mustafa DEMİR	ADÜ	
Üye : Prof. Dr. A. Ersin KARAGÖZLER	ADÜ	
Üye : Prof.Dr. Latif ELÇİ	PAÜ	
Üye : Prof.Dr. Ahmet BALCI	MÜ	
Üye : Doç.Dr. Cafer TURGUT	ADÜ	

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu Doktora tezi, Enstitü Yönetim Kurulunun sayılı kararıylatarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cengiz ÖZARSLAN
Enstitü Müdürü

ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE

Bu tezde sunulan tüm bilgi ve sonuçların, bilimsel yöntemlerle yürütülen gerçek deney ve gözlemler çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, çalışmada bana ait olmayan tüm veri, düşünce, sonuç ve bilgilere bilimsel etik kuralların gereği olarak eksiksiz şekilde uygun atıf yaptığımı ve kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

23/09/2011

Dilek YILDIZ

ÖZET

BAZI METAL İYONLARININ BULUTLANMA NOKTASI EKSTRAKSİYONU İLE ZENGİNLEŞTİRİLEREK AAS İLE TAYİNİ VE ANALİZ KOŞULLARININ DENEYSEL TASARIM İLE OPTİMİZASYONU

Dilek YILDIZ

Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa DEMİR
2011, 177 sayfa

Bu çalışmada, Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının Atomik Absorpsiyon spektrometresiyle belirlenmesi öncesinde, zenginleştirilmesi için bir Bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodu geliştirildi. Misel ortam olarak noniyonik yüzey aktif madde olan Tergitol 15-s-7 ve Tergitol 15-s-9 kullanıldı. Çevresel örneklerde Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının belirlenmesi için uygulanan bulutlanma noktası ekstraksiyonu şartları Taguchi metodu ile optimize edildi. Yüzey aktif derişimi, ligand derişimi, pH, iyonik şiddet, denge zamanı ve numune hacmi olmak üzere 6 ilgili değişkenin 5 farklı seviyesi seçilerek metal iyonlarının ekstraksiyon verimi üzerine etkisi araştırıldı ve optimize edildi. Analitlerin geri kazanımı üzerine bazı alkali, toprak alkali ve bazı metal iyonlarının etkileri de incelendi. Elde edilen optimum şartlar altında metal iyonları için geri kazanım Tergitol 15-s-7 kullanıldığı durumda % 83.0 - 110.0, Tergitol 15-s-9 kullanıldığında ise % 71.0- 100.0 aralığında değişmektedir. Metal iyonlarının tayininde metodun doğruluğunu göstermek için sertifikalı referans madde (atık su çamuru-BCR 146-R) kullanıldı. Belirlenen değerlerin sertifika değerleri ile uyumlu olduğu anlaşıldı. Önerilen ayırma ve zenginleştirme metodu nehir suyu örneklerine uygulandı. Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} ve Ni^{2+} iyonları için sırasıyla gözlenebilme sınırı Tergitol 15-s-7 ile 9.76, 8.95, 22.50, 18.20, 6.90 ng mL⁻¹, Tergitol 15-s-9 için ise 14.20, 15.80, 37.50, 21.20, 6.62 ng mL⁻¹ olarak bulundu

Anahtar kelimeler: Zenginleştirme, bulutlanma noktası ekstraksiyonu, tergitol 15-s-7, tergitol 15-s-9, taguchi metodu, AAS

ABSTRACT**DETERMINATION OF SOME METAL IONS WITH AAS BY ENRICHMENT WITH CLOUD POINT EXTRACTION AND OPTIMIZATION OF ANALYSIS CONDITIONS WITH EXPERIMENTAL DESIGN**

Dilek YILDIZ

Ph.D. Thesis, Department of Chemistry
Supervisor: Prof. Dr. Mustafa DEMİR
2011, 177 pages

In this study, a cloud point extraction method for preconcentration of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} ions has been developed prior to their atomic absorption spectrometric determinations. Tergitol 15-s-7 and Tergitol 15-s-9 which are nonionic surfactants are used as micellar media. Taguchi Method was applied to optimize cloud point extraction (CPE) conditions for Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} ions determination in environmental samples. Six relevant factors, i.e. surfactant concentration, ligand concentration, pH, ionic strength, equilibrium time and sample volume were selected and the effects of each factor were studied at five levels on the extraction efficiency of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} ions and optimized. The effects of some alkaline, alkaline earth and some metal ions on the recoveries of analytes were also examined. The recoveries of metal ions by using Tergitol 15-s-7 and Tergitol 15-s-9 under the optimum experimental conditions were ranged from 83.0 to 110.0% and 71.0 to 100.0%, respectively. In order to validate the accuracy of the method for determination of metal ions, certified reference material (sewage sludge-BCR 146-R) was used. It was understood that the determined values are in good agreement with the certified values. Proposed separation and preconcentration method was applied to river water samples. The method was permitted to obtain a detection limit of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} for Tergitol 15-s-7 and Tergitol 15-s-9 were 9.76, 8.95, 22.50, 18.20, 6.90 ng mL^{-1} and 14.20, 15.80, 37.50, 21.20, 6.62 ng mL^{-1} , respectively.

Key words: Preconcentration, cloud point extraction, tergitol 15-s-7, tergitol 15-s-9, taguchi method, AAS

ÖNSÖZ

Bu tezin hazırlanmasında bana yol gösteren ve destekleyen değerli hocam tez danışmanım Prof. Dr. Mustafa DEMİR'e,

Doktora tez çalışmam boyunca çalışmama yön veren, tez izleme komitemde yer alan değerli hocalarım Prof. Dr. A. Ersin KARAGÖZLER'e, Prof. Dr. Latif ELÇİ'ye ve Doç. Dr. Cafer TURGUT'a,

Doktora tez çalışmamdaki katkılarından dolayı Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projelerine,

Bugüne kadar beni her zaman destekleyen, kayıtsız şartsız sevgisiyle hayatımın her sürecinde yanımda olan ve bu süreçte de desteğini esirgemeyen annem Gülizar YILDIZ'a,

Her zaman yanımda olan bütün aileme,

Ve emeği geçen herkese çok teşekkür ederim.

KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

AAS	Atomic absorption spectrometry
ANOVA	Analysis of variance
APDC	Amonyum Pirolidinditiyokarbamat
BDO	α - Benzil dioksim
CMC	Cloud point concentration
CPE	Cloud point extraction
DDTC	Dietilditiyokarbamat
DDTP	O,O- Dietilditiyofosfat
DMSO	Dimetil sülfoksit
ETAAS	Electrothermal atomic absorption spectrometry
FAAS	Flame atomic absorption spectrometr
ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry
ICP-OES	Inductively coupled plasma optic emission spectrometry
LOD	Limit of detection
LOQ	Limit of quantitation
MBT	Mercaptobenzotiazol
Me-BTABr	Metil-benzotiazol brom fenol
PADAP	Piridinazo-dietilamino fenol
PAH	Poli aromatik hidrokarbon
PAN	Poli akrilonitril
PAR	Piridinazo-resorsinol
RSD	Relative standard deviation
SDS	Sodyum dodesil sülfat

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Yüzey aktif madde.....	8
Şekil 1.2. Misel yapısı.....	9
Şekil 1.3. Yüzey aktif maddeler	10
Şekil 1.4. Kritik misel derişimini aşan misel monomerlerinin çözelti içerisinde öbeklenmesi.....	11
Şekil 1.5. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu uygulaması.....	12
Şekil 1.6. AAS'nin blok şeması.....	15
Şekil 1.7. Oyuk katot lamba	16
Şekil 1.8. Zeeman etkisi	24
Şekil 1.9. Geleneksel kayıp fonksiyonu	29
Şekil 1.10. Taguchi'nin kayıp fonksiyonu	29
Şekil 1.11. En küçük en iyi kayıp fonksiyonun grafiksel gösterimi	31
Şekil 1.12. En büyük en iyi fonksiyonunun grafiksel gösterimi.....	31
Şekil 1.13. İki faktörün etkileşimsiz olduğunu gösteren durum grafiği	39
Şekil 1.14. İki faktör arasında zayıf bir etkileşim olduğunu gösteren durum grafiği.....	40
Şekil 1.15. İki faktör arasında kuvvetli bir etkileşim olduğunu gösteren durum grafiği.....	40
Şekil 3.1. H ₂ L kompleksinin taotemerik formu	54
Şekil 3.2. Monomerik Cu kompleksleri için önerilen yapılar.....	54
Şekil 3.3. Ligand PAR	55
Şekil 3.4. Metal-PAR kompleksi	55
Şekil 3.5. 2-MBT ligandı bağlanma bölgeleri	56
Şekil 3.6. M(MBT) ₂ kompleks yapısı	57
Şekil 3.7. NaDDTC yapısı.....	57
Şekil 3.8. Co(II) dietilditiyokarbamat kompleksi	58
Şekil 3.9. BDO ligand yapıları	59
Şekil 3.10. Ni(BDO) ₂ yapısı.....	59
Şekil 4.1. Cu(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin S/N oranı için sonuçlar	86
Şekil 4.2. Cu(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin ortalamaları için sonuçlar	87
Şekil 4.3. Cu(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin standart sapması için sonuçlar	87

Şekil 4.4. Cu(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin S/N oranı için sonuçlar.....	92
Şekil 4.5. Cu(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin ortalamaları için sonuçlar.....	93
Şekil 4.6. Cu(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin standart sapması için sonuçlar.....	93
Şekil 4.7. Cd(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin S/N oranı için sonuçlar.....	99
Şekil 4.8. Cd(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin ortalamaları için sonuçlar.....	99
Şekil 4.9. Cd(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin standart sapması için sonuçlar.....	100
Şekil 4.10. Cd(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin S/N oranı için sonuç tablosu.....	106
Şekil 4.11. Cd(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin ortalamaları için sonuç tablosu.....	106
Şekil 4.12. Cd(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin standart sapması için sonuç tablosu.....	107
Şekil 4.13. Pb(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin S/N oranı için sonuçlar.....	114
Şekil 4.14. Pb(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin ortalamaları için sonuçlar.....	114
Şekil 4.15. Pb(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin standart sapması için sonuçlar.....	115
Şekil 4.16. Pb(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin S/N oranı için sonuçlar.....	120
Şekil 4.17. Pb(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin ortalamaları için sonuçlar.....	120
Şekil 4.18. Pb(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin standart sapması için sonuçlar.....	121
Şekil 4.19. Co(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin S/N oranı için sonuçlar.....	126
Şekil 4.20. Co(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin ortalamaları için sonuçlar.....	126
Şekil 4.21. Co(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin standart sapması için sonuçlar.....	127

Şekil 4.22. Co(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin S/N oranı için sonuçlar	132
Şekil 4.23. Co(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin ortalamaları için sonuçlar	132
Şekil 4.24. Co(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin standart sapması için sonuçlar	133
Şekil 4.25. Ni(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin S/N oranı için sonuçlar	138
Şekil 4.26. Ni(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin ortalamaları için sonuç tablosu	138
Şekil 4.27. Ni(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin standart sapması için sonuçlar	139
Şekil 4.28. Ni(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin S/N oranı için sonuçlar	144
Şekil 4.29. Ni(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin ortalamaları için sonuçlar	144
Şekil 4.30. Ni(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin standart sapması için sonuçlar	145
Şekil 4.31. Tergitol 15-s-7 ile Cu(II)'nin lineer kalibrasyon grafiği	155
Şekil 4.32. Tergitol 15-s-9 ile Cu(II)'nin lineer kalibrasyon grafiği	156
Şekil 4.33. Tergitol 15-s-7 ile Cd(II)'nin lineer kalibrasyon grafiği	157
Şekil 4.34. Tergitol 15-s-9 ile Cd(II)'nin lineer kalibrasyon grafiği	157
Şekil 4.35. Tergitol 15-s-7 ile Pb(II)'nin lineer kalibrasyon grafiği	158
Şekil 4.36. Tergitol 15-s-9 ile Pb(II)'nin lineer kalibrasyon grafiği	159
Şekil 4.37. Tergitol 15-s-7 ile Co(II)'nin lineer kalibrasyon grafiği	160
Şekil 4.38. Tergitol 15-s-9 ile Co(II)'nin lineer kalibrasyon grafiği	160
Şekil 4.39. Tergitol 15-s-7 ile Ni(II)'nin lineer kalibrasyon grafiği	161
Şekil 4.40. Tergitol 15-s-9 ile Ni(II)'nin lineer kalibrasyon grafiği	162

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Yüzey aktif madde çeşitleri	9
Çizelge 1.2. Alev türleri	18
Çizelge 1.3. Tam faktöriyel tasarım örneği	34
Çizelge 1.4. Aynı faktör ve seviyeler için faktöriyel tasarım ve Taguchi yönteminin öngördüğü deney sayıları.....	35
Çizelge 2.1. Metal analizleri için bulutlanma ekstraksiyonu uygulamaları	50
Çizelge 3.1. AAS Cihazındaki Analizler İçin Çalışma Koşulları.....	51
Çizelge 3.2. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler	52
Çizelge 3.3. Tergitol 15-s-X in bazı karakteristikleri	53
Çizelge 3.4. L ₂₅ Tasarım Matrisi	65
Çizelge 3.5. Tergitol 15-s-7 kullanılarak CPE ile Cu(II) geri kazanımı için değişkenler ve seviyeleri	67
Çizelge 3.6. Tergitol 15-s-9 kullanılarak CPE ile Cu(II) geri kazanımı için değişkenler ve seviyeleri	67
Çizelge 3.7. Çözelti hacmi ve Cu(II) derişimleri.....	69
Çizelge 3.8. Tergitol 15-s-7 kullanılarak CPE ile Cd(II) geri kazanımı için değişkenler ve seviyeleri.....	70
Çizelge 3.9. Tergitol 15-s-9 kullanılarak CPE ile Cd(II) geri kazanımı için değişkenler ve seviyeleri.....	71
Çizelge 3.10. Çözelti hacmi ve Cd(II) derişimleri.....	72
Çizelge 3.11. Tergitol 15-s-7 kullanılarak CPE ile Pb(II) geri kazanımı için değişkenler ve seviyeleri	73
Çizelge 3.12. Tergitol 15-s-9 kullanılarak CPE ile Pb(II) geri kazanımı için değişkenler ve seviyeleri	74
Çizelge 3.13. Çözelti hacmi ve Pb(II) derişimleri	75
Çizelge 3.14. Tergitol 15-s-7 kullanılarak CPE ile Co(II) geri kazanımı için değişkenler ve seviyeleri	76
Çizelge 3.15. Tergitol 15-S-9 kullanılarak CPE ile Co(II) geri kazanımı için değişkenler ve seviyeleri	77
Çizelge 3.16. Çözelti hacmi ve Co(II) derişimleri.....	78
Çizelge 3.17. Tergitol 15-s-7 kullanılarak CPE ile Ni(II) geri kazanımı için parametreler ve seviyeleri	79
Çizelge 3.18. Tergitol 15-s-9 kullanılarak CPE ile Ni(II) geri kazanımı için parametreler ve seviyeleri	80

Çizelge 3.19. Çözelti hacmi ve Ni(II) derişimleri.....	81
Çizelge 4.1. L ₂₅ ortogonal dizinine göre Cu(II) için Tergitol 15-S-7 ile yapılan deneyler ve sonuçları	84
Çizelge 4.2. Cu(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin Minitab program çıktısı.....	85
Çizelge 4.3. Cu(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deney sonuçlarının Anova çizelgesi program çıktısı	88
Çizelge 4.4. L ₂₅ ortogonal dizinine göre Cu(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneyler ve sonuçları	90
Çizelge 4.5. Cu(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin Minitab program çıktısı.....	91
Çizelge 4.6. Cu(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deney sonuçlarının Anova çizelgesi program çıktısı	94
Çizelge 4.7. L ₂₅ ortogonal dizinine göre Cd(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneyler ve sonuçları	97
Çizelge 4.8. Cd(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin Minitab program çıktısı.....	98
Çizelge 4.9. Cd(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deney sonuçlarının Anova çizelgesi program çıktısı	101
Çizelge 4.10. L ₂₅ ortogonal dizinine göre Cd(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneyler ve sonuçları	104
Çizelge 4.11. Cd(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin Minitab program çıktısı.....	105
Çizelge 4.12. Cd(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deney sonuçlarının Anova çizelgesi program çıktısı	108
Çizelge 4.13. L ₂₅ ortogonal dizinine göre Pb(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneyler ve sonuçlar	111
Çizelge 4.14. Pb(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin Minitab program çıktısı.....	112
Çizelge 4.15. Pb(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deney sonuçlarının Anova çizelgesi program çıktısı	116
Çizelge 4.16. L ₂₅ ortogonal dizinine göre Pb(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneyler ve sonuçları	118
Çizelge 4.17. Pb(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin Minitab program çıktısı.....	119

Çizelge 4.18. Pb(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deney sonuçlarının Anova tablosu program çıktısı.....	122
Çizelge 4.19. L ₂₅ ortogonal dizinine göre Co(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneyler ve sonuçları	124
Çizelge 4.20. Co(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin Minitab program çıktısı.....	125
Çizelge 4.21. Co(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deney sonuçlarının Anova çizelgesi program çıktısı	128
Çizelge 4.22. L ₂₅ ortogonal dizinine göre Co(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneyler ve sonuçlar	130
Çizelge 4.23. Co(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin Minitab program çıktısı.....	131
Çizelge 4.24 Co(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deney sonuçlarının Anova çizelgesi program çıktısı	134
Çizelge 4.25. L ₂₅ ortogonal dizinine göre Ni(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneyler ve sonuçları	136
Çizelge 4.26. Ni(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin Minitab program çıktısı.....	137
Çizelge 4.27. Ni(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deney sonuçlarının Anova çizelgesi program çıktısı	140
Çizelge 4.28. L ₂₅ ortogonal dizinine göre Ni(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneyler ve sonuçları	142
Çizelge 4.29. Ni(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin Minitab program çıktısı.....	143
Çizelge 4.30. Ni(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deney sonuçlarının Anova çizelgesi program çıktısı	146
Çizelge 4.31. Metal iyonları için optimum sonuçlar.....	147
Çizelge 4.32. Eklenen diğer iyonların derişimleri	148
Çizelge 4.33. Tergitol 15-s-7 ile Cu(II)'nin zenginleştirilmesi üzerine yabancı iyon etkisi	149
Çizelge 4.34. Tergitol 15-s-9 ile Cu(II)'nin zenginleştirilmesi üzerine yabancı iyon etkisi	149
Çizelge 4.35. Tergitol 15-s-7 ile Cd(II)'nin zenginleştirilmesi üzerine yabancı iyon etkisi	150
Çizelge 4.36. Tergitol 15-s-9 ile Cd(II)'nin zenginleştirilmesi üzerine yabancı iyon etkisi	151

Çizelge 4.37. Tergitol 15-s-7 ile Pb(II)'nin zenginleştirilmesi üzerine yabancı iyon etkisi	151
Çizelge 4.38. Tergitol 15-s-7 ile Pb(II) iyonlarının zenginleştirilmesi üzerine yabancı iyon etkisi	152
Çizelge 4.39. Tergitol 15-s-7 ile Co(II)'nin zenginleştirilmesi üzerine yabancı iyon etkisi	153
Çizelge 4.40. Tergitol 15-s-9 ile Co(II)'nin zenginleştirilmesi üzerine yabancı iyon etkisi	153
Çizelge 4.41. Tergitol 15-s-7 ile Ni(II)'nin zenginleştirilmesi üzerine yabancı iyon etkisi	154
Çizelge 4.42. Tergitol 15-s-9 ile Ni(II)'nin zenginleştirilmesi üzerine yabancı iyon etkisi	154
Çizelge 4.43. Standart referans madde analiz	162
Çizelge 4.44. Yuvarlak çay örneği sonuçları	163
Çizelge 4.45. Köyceğiz gölü örneği sonuçları	164
Çizelge 4.46. Bafa gölü örneği sonuçları	165
Çizelge 5.1. Cu(II) için analitiksel performans.....	167
Çizelge 5.2. Cd(II) için analitiksel performans.....	167
Çizelge 5.3. Pb(II) için analitiksel performans	168
Çizelge 5.4. Co(II) için analitiksel performans.....	168
Çizelge 5.5. Ni(II) için analitiksel performans	168

1. GİRİŞ

Metallerin endüstride kullanımı hava, toprak ve sularda metal derişiminin artışına neden olur. Organik kirliliklerin aksine, metaller çürüyerek yok olmazlar ve canlı organizmalar tarafından toplanırlar. Eser metaller çevrede çok yaygın olarak bulunurlar ve besin zincirine girebilirler. Bazı eser metaller yaşamsal öneme sahiptir ve insan metabolizmasında önemli rol oynarlar. Öte yandan tüm metallerin yüksek derişimleri potansiyel toksik madde olarak tanımlanır. Bu nedenle, çevresel örneklerde eser metallerin kesin belirlenmesi çok önemlidir (Baytak ve Türker, 2005). Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (FAAS) metalik türlerin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılır. Bu teknik; kullanım kolaylığı, iyi seçicilik ve düşük maliyet gibi cazip özellikler sunar. Fakat çeşitli iyonların aşırısının varlığında, özellikle duyarlılıkla ilgili bazı kısıtlamalar gözlenir (Nagmush vd, 1995). Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (ETAAS), İndüktif Olarak Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) ve İndüktif Olarak Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi (ICP-MS) tekniklerinde yüksek duyarlık elde edilmesine rağmen, oldukça pahalı olması gibi kısıtlamaları vardır. Analitik cihazlarda gelişmeler olmasına rağmen bu kısıtlamalardan dolayı, belirleme basamağından önce ayırma ve zenginleştirme yöntemi kullanımı hala gereklidir (Yıldız, 2006).

Eser metal iyonları için kullanılan ayırma ve zenginleştirme yöntemleri arasında sıvı-sıvı ekstraksiyonu, elektrokimyasal biriktirme, birlikte çöktürme, iyon değiştirme, katı faz ekstraksiyonu gibi tekniklerin yanı sıra özellikle son yıllarda misel sistem ekstraksiyonu veya bulutlanma noktası ekstraksiyonu olarak bilinen ve eser metallerin tayininde oldukça etkin olan bir ayırma-önderiştirme yöntemi de kullanılmaktadır. Bulutlanma noktası ekstraksiyonları diğer tekniklere göre daha basit, ucuz maliyetli, sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanılan organik çözücülere nazaran daha az toksik, kısa süreli, pratik ve oldukça etkili bir ayırma ve zenginleştirme yöntemidir. İlave edildikleri sıvı ortamında sıvının ıslatıcılığını ve ortam viskozitesini arttıran, yüzey gerilimini azaltan kimyasal maddelere ise yüzey aktif madde denir. Çözeltide dağılmış yüzey aktif moleküllerin kümelenmesi misel olarak adlandırılmaktadır. Yüzey aktif moleküllerin oluşturduğu miseller birkaç düzine molekülden oluşabildiği gibi birkaç bin molekülün bir araya gelmesiyle de oluşabilmektedir(Wade, 2002).Çözeltideki misellere bağlanan analitler misel ile analit arasındaki etkileşime bağlı olarak çeşitli yollarla ekstrakte edilirler. Metal

iyonları, yüzey aktif molekülün polar uçlarına elektrostatik olarak bağlanabilir veya yüzey aktif maddece zengin faz içerisinde, hidrofobik metal şelatları misellerin hidrofobik bölgelerini tercih edebilirler ve böylece ekstrakte edilip zenginleştirilebilirler. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu, bulutlanma noktası denilen ve yüzey aktif maddelerin sulu çözeltilerinin bulanık hale geçtiği başlangıç safhası ile başlar. Çözeltinin küçük hacimli ve tamamen yüzey aktif maddeden oluşan zengin faz ile seyreltik sulu faz olarak iki kısmın oluşmasıyla devam eder. Bu iki kısmın birbirinden ayrılmasıyla bir ayırma ve zenginleştirme yöntemi gerçekleştirilmiş olur. Yüzey aktif kökenli tekniklerle yapılan faz ayırmasının önderiştirme basamağı olarak kullanılması, diğer ekstraksiyon tekniklerine alternatif bir ekstraksiyon modeli oluşturmuştur.

Misellerle etkileşebilen türler, doğrudan veya bir ligand bağlandıktan sonra, sıcaklığın artması sonucu oluşan yüzey aktif maddece zengin faz içerisine kolayca deriştirilebilirler. Bulutlanma noktası ekstraksiyonunda, metal iyonlarının kompleksleştirilmesinden sonra zenginleştirilmesi amacı ile kullanılan yüzey aktif maddeler aynı zamanda çevre açısından önemli organik kirleticilerin ayrılmalarında da kullanılmaktadır. (Çandır, 2007)

Çalışmamızda; Cu(II), Cd(II), Pb(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının alevli AAS ile tayinleri öncesi bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi ve Taguchi Deneysel Tasarımı kullanılarak analiz koşullarının optimizasyonu amaçlandı. Burada yüzey aktif madde olarak metallerin bulutlanma noktası ekstraksiyonu çalışmalarında bugüne kadar denenmemiş olan Tergitol 15-s-7 ve Tergitol 15-s-9 kullanılarak bir yöntem geliştirildi. Misellerle etkileşebilen türler, doğrudan veya bir ligand bağlandıktan sonra, bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile zenginleştirilebilmektedir. Analizlenmesi planlanan; metal iyonlarının alevli AAS ile tayinleri öncesi bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi çalışmasında kullandığımız yüzey aktif maddeler öncelikli olarak ligand kullanılmadan denendi. Fakat kayda değer bir zenginleştirme faktörü ve tayin sınırı elde edilemedi. Bu nedenle uygun ligandlar eklenerek kompleks yapılmak suretiyle bahsedilen metallerin zenginleştirilmesi yoluna gidildi. Yöntemin optimizasyonu için, çözelti pH'sı, yüzey aktif madde miktarı, ligand miktarı, tuz etkisi, örnek hacmi ve zaman olmak üzere 6 parametre için 5 seviye belirlenerek TAGUCHI DENEYSEL TASARIMI yapılarak araştırıldı ve sonuçlar istatistiksel analiz uygulanarak değerlendirildi. Elde edilen optimum şartlarda metal iyonları

için kalibrasyon grafiği çizildi ve gözlenebilme sınırı hesaplandı. Ayrıca sertifikalı standart madde kullanılarak yöntemin kesinliği araştırıldı. Geliştirilen yöntem doğal örneklerle uygulanarak çalışılan metallerin tayinleri yapılmaya çalışıldı.

1.1. Ağır Metaller ve Bazı Özellikleri

Çevre açısından en önemli metaller geçiş metalleridir. Bu metaller endüstride yaygın olarak kullanılırlar. Günümüzde ağır metal terimi ekolojik sisteme verdikleri zararlar göz önünde bulundurularak ‘nispeten yüksek yoğunluğa sahip ve düşük derişimlerde bile toksik veya zarar verici metal’ olarak kullanılmaktadır. Bu kullanımın yaygınlaşmasının sebebi, bu metallerin belirli bir zaman aralığında canlı organizmalarda birikmesinin diğer metallere oranla daha fazla olması ve sonuç olarak negatif etkilerinin giderek artmasıdır. Gerçekte ağır metaller yoğunlukları 5 g/cm^3 ten daha büyük olan metallerdir. Bu gruba kurşun, krom, nikel, bakır, civa ve çinko başta olmak üzere 50’den fazla metal girmektedir. Bu elementler doğada karbonat, oksit, sülfür yada silikatlar halinde kararlı bileşikler olarak bulunabilirler. Ancak bir elementin yoğunluğu büyük ölçüde o elementin periyodik sistemdeki grubuna ve gruptaki sırasına bağlı iken kimyasal özellikleri elementin ait olduğu gruba bağlıdır. Bu nedenle metallerin biyolojik ve ekolojik sistemler üzerindeki etkilerinden bahsederken metalin yoğunluğu yerine ait olduğu grubun dikkate alınması daha doğrudur (Sürme, 2005)

Ağır metaller; su kaynaklarına, endüstriyel atıklar ya da asit yağmurlarının toprak bileşiminde bulunan ağır metal bileşiklerini çözmesi ve çözünen bu metallerin nehir, göl ve yer altı sularına taşınması yoluyla geçerler. Bu şekilde taşınan ağır metaller karbonat, sülfat, sülfür gibi katı bileşikler oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede zenginleşirler. Ancak taşınmanın sürekli olduğu durumlarda dipteki sediment tabakasının adsorpsiyonunun sınırlı olmasından dolayı su içerisindeki derişimleri giderek artar.

Ağır metallerin ekosistemde yayılmaları göz önünde bulundurulduğunda insanların neden olduğu yayılmanın doğal çevrimin kat kat üzerinde olduğu görülmektedir. Ağır metaller; çevreye en çok çimento üretimi, demir –çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi ve çöp yok etme üniteleri gibi endüstriyel faaliyetler ve egzoz dumanlarından yayılmaktadır. (Sürme, 2005).

Ağır metallerin çoğu, sudaki çözünürlükleri nedeniyle son derece zehirlidir. Ağır metaller, vücudun farklı organlarında biyolojik yarı ömürlerinin oldukça uzun olması sebebiyle oldukça zararlıdır. Ağır metallerin çok düşük derişimlerinin bile vücuttan tam olarak atılım mekanizmaları olmadığı için bütün canlılara zarar verirler. (Arora vd., 2008)

Endüstride, ağır metallerin aşırı kullanımı, ağır metal kirliliğininde beraberinde getirmiştir. Atıksular, büyük miktarda zehirli ağır metaller içerirler. Ağır metallerin atık sular yoluyla tarım alanlarında aşırı birikimi, sadece toprak kirliliğine neden olmaz, aynı zamanda gıda kalitesini ve güvenliğini etkiler.

Ağır metallerin diyetle birlikte aşırı alınması, ciddi sağlık problemlerinin gelişmesine yol açar. Dahası, ağır metalle kirlenmiş besin maddelerinin tüketimi vücudun bağışıklık sistemini zayıflatır, psiko-sosyal davranışları bozar, kötü beslenme ile ilgili sakatlıklara ve mide –bağırsak kanserlerinde artışlara neden olur.(Arora vd., 2008). Çevreye ve insan sağlığına zararlı olan ağır metalleri içeren atık suların çevreye deşarj edilmeden önce uzaklaştırılması gereklidir.

1.2. Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri

Genel olarak eser analiz çalışmalarında üç ayrı ayırma yöntemi uygulanmaktadır. Bunlar:

- i. Ana bileşen numuneden uzaklaştırılırken, eser bileşenler çözeltide kalır. (Makro-mikro ayırma),
- ii. Eser bileşenler katı veya çözülmüş numuneden kurtarılırken, ana bileşen çözeltide kalır. (Mikro- Makro ayırma),
- iii. Eser bileşenler, diğer eser bileşenlerden ayrılır (Mikro- Mikro ayırma).

Eser elementlerin birbiri üzerine girişimleri (Spektral girişimler gibi) varsa, eser bileşenlerin birbirlerinden ayrılması zorunlu olur.

Eser analizde kullanılan ayırma ve zenginleştirme yöntemlerinin tayin yöntemine sağladığı avantajlar şöyledir;

- i. Eser element derişimi artırılarak, yöntemin gözlenebilme sınırı artırılır.
- ii. Eser elementler uygun ortama alındığı için ortamdan gelebilecek girişimler giderilerek yöntemin duyarlılığı artırılır.
- iii. Küçük numune miktarları ile çalışılabilindiğinden numunenin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir.
- iv. Ayırma işlemi ile eser elementler bilinen matriks içine alındığından, standartlar ile numune matriksini benzetmek kolaylaşır.
- v. Bozucu etki gösteren matriks, uygun matriks ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır.
- vi. Seçimlilik artar.

Eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde iki önemli kriter vardır. Bunlardan birincisi, istenilen eser elementin ortamdan ayrılmasının ölçüsü olan geri kazanım verimi, %R'dir. İkincisi ise zenginleştirme katsayısıdır ($K_{T/M}$). Geri kazanım verimi aşağıdaki formül ile hesaplanır.(Bağ, 1998).

$$\%R = \frac{Q}{Q_0} \times 100$$

Burada;

Q_0 : Numunedeki bulunan analiz elementinin miktarı,

Q : Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki analiz elementinin miktarıdır.

İdeal olan, R değerinin %100 olmasıdır, fakat pratikte %99'dan büyük geri kazanım verimine ulaşmak her zaman mümkün değildir.

İkinci kriter ise, zenginleştirme katsayısıdır ($K_{T/M}$). Zenginleştirme katsayısı aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$K_{T/M} = \frac{C_T / C_M}{Q_T / Q_M}$$

Burada;

M : Matriks,

T : Söz konusu eser elementi gösteren indisler,

Q_T ve Q_M : Numunedeki tayin edilecek eser elementin ve matriks derişimi,

C_T ve C_M : Zenginleştirme sonrası tayin edilecek eser elementin ve matriks derişimi

Eser elementlerin zenginleştirilmesi sırasında kullanılan en yaygın yöntemler şunlardır.

1.2.1. Birlikte çöktürme

Birlikte çöktürme eser elementlerin zenginleştirilmesinde yoğun olarak kullanılan bir yöntemdir. Yöntemde metal iyonları bir toplayıcı çökelek yardımıyla birlikte çöktürülmekte, çökelek uygun bir çözücüde küçük hacimde çözüldükten sonra, son çözeltideki metal derişimleri AAS, ICP-MS gibi bir enstrümantal yöntemle tayin edilmektedir (Özcan vd, 2001). Birlikte çöktürme vasıtası olarak; hafniyum, alüminyum, demir(III), magnezyum ve indiyum (III) hidroksitleri, kobalt, bakır ve demir(III)'ün pirolidinditiyokarbamatları (APDC), nikel-Dietilditiyokarbamat(DDTC), çinko-Dietilditiyokarbamat(DDTC), mangan dioksit, kalsiyum florür gibi birçok toplayıcı veya taşıyıcı bu amaçla kullanılmış ve halen kullanılmaktadır (Tokalıoğlu vd, 2001). Birlikte çöktürme yaygın olarak doğal suların analizlerinde kullanılmaktadır (Saraçoğlu vd, 2002).

1.2.2. Sıvı-Sıvı ekstraksiyonu

Sıvı-Sıvı ekstraksiyonu analitik kimyada bilinen en eski ekstraksiyon metodlarından olup ayırma ve önderiştirme amacıyla en çok kullanılan metottur [Anthemidis vd., 2004]. Bu metotta sulu faza eklenen kompleks yapıcı reaktif, analiz edilecek metal ile kompleks oluşturur ve oluşan kompleksin sudaki çözünürlüğü az olduğundan ortama eklenen organik çözücü içine ekstrakte edilir. Organik çözücü olarak genellikle polaritesi düşük olan hekzan, toluen, benzen gibi organik çözücüler kullanılmaktadır. Kompleksleştirici seçimindeki en önemli faktörlerden biri, seçilen kompleksleştiricinin söz konusu elementlerin tümüyle kompleks oluşturmasıdır. Hedef analitin, ekstraksiyon ile bulunduğu matriks ortamından, çözücü ortamlarına geçirilmesi çok kullanılan yöntemlerden birisidir [Evangelos vd., 2005].

1.2.3. Elektrolitik zenginleştirme

Çeşitli çözeltilerden ağır metallerin elektroliz yöntemleri ile ayrılması eser miktarlar için oldukça uygundur. Elektrolit ve numunenin bileşimi, elektrot türü ve şekli, elektroliz hücresi ve diğer bazı deneysel değişkenler bir elementin elektrolitik olarak biriktirilmesine etki eder. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde genellikle potansiyel kontrollü elektroliz ve sıyırma yöntemleri yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir (Bağ,1998).

1.2.4. Katı faz ekstraksiyonu

Katı faz ekstraksiyonu eser ağır metal iyonlarının zenginleştirilmesinde etkili bir yöntemdir. Bu yöntemde adsorban üzerine analit iyonları adsorbe edilir ve daha sonra uygun bir elüsyon çözeltisi yardımı ile desorbe edilir. Metal belirlemesi bu çözeltide yapılır. Yöntem, adsorbentin çözelti ortamına ilavesi ile (Batch yöntemi) veya adsorbentin bir kolona doldurulması (kolon yöntemi) ile gerçekleştirilir. Katı faz ekstraksiyonunda aktif karbon, Amberlit XAD reçineleri, HP-20 reçinesi, fulllorenes, naftalin gibi sorbentler çeşitli matrikslerden ağır metal iyonlarının eser miktarının zenginleştirilmesi ve ayrılması için kullanılmaktadır. Katı faz ekstraksiyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyonuna kıyasla basit ve hızlı ekstraksiyon sistemi sağlar, (flow injection) akış enjeksiyon analiz tekniğine kolay adapte edilerek eser metal iyonları belirlenebilir. Yüksek zenginleştirme faktörüne ve büyük hacimlerde çalışılmasına olanak sağlar (Saraçoğlu vd, 2002).

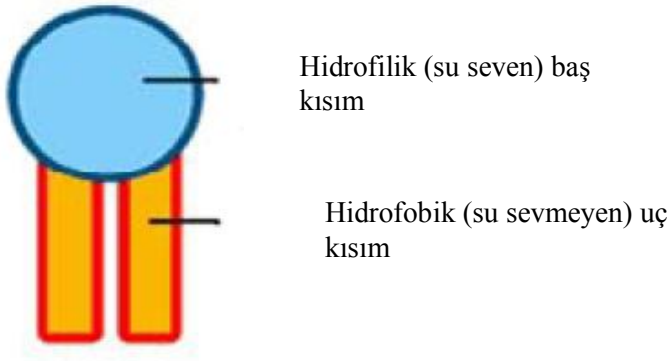
Ayrıca son yıllarda katı faz ekstraksiyonunda, sepiolit veya silika üzerine immobilize edilmiş mikroorganizmalarda, eser metal iyonlarının zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Saraçoğlu vd, 2002).

1.2.5. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (Cloud Point Extraction(CPE))

1.2.5.1. Yüzey aktif maddeler ve miseller

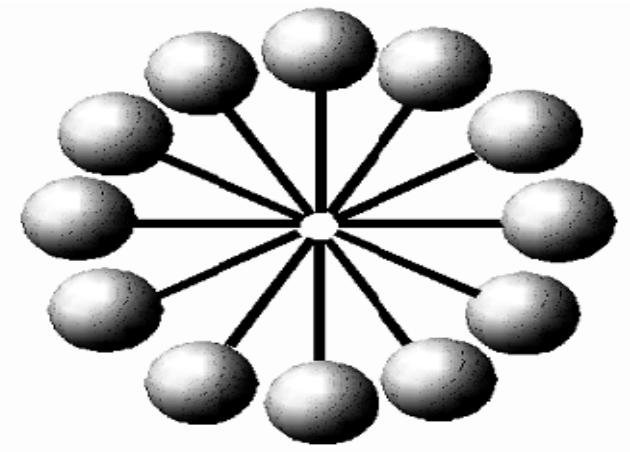
Bütün sıvılarda, sıvının türüne göre değişen moleküller arası çekim kuvvetleri bulunmaktadır. Sıvılarda iç kısımlarda moleküller çevresindeki komşu moleküller tarafından her yönden eşit olarak, diğer bir ifadeyle küresel simetrik şekilde, çekim kuvvetlerinin etkisi altında bulunurlar. Böylece sıvı içerisindeki bir moleküle

etkiyen kuvvetler birbirlerini dengeler. Sıvının yüzeyinde bulunan bir molekül, buhar fazı ile sıvı faz arasındaki yoğunluk farkı dolayısıyla yüzeyin altındaki moleküller tarafından sıvının içerisine doğru çekilirler. Yüzey gerilimi, bir sıvının yüzey katmanının esnek bir tabakaya benzer özellikler göstermesinden kaynaklanan etkiye verilen addır (Atkins, 2005). İlave edildikleri sıvı ortamında sıvının ıslatıcılığını ve ortam viskozitesini arttıran, yüzey gerilimini azaltan kimyasal maddelere ise yüzey aktif madde denir. Yüzey aktif maddenin şematik olarak gösterimi Şekil 1.1’de verilmiştir.



Şekil 1.1. Yüzey aktif madde (Efeçınar, 2009)

Yüzey aktif maddeler hidrofilik baş kısım ve hidrofobik uç kısım olmak üzere iki ana kısımdan oluşur. Misel, çözeltide dağılmış yüzey aktif moleküllerin kümelenmesidir. Yüzey aktif moleküllerin oluşturduğu miseller birkaç düzine molekülden oluşabildiği gibi birkaç bin molekülün bir araya gelmesiyle de oluşabilmektedir. (Wade, 2002). Şekil 1.2’de misel yapısı görülmektedir.

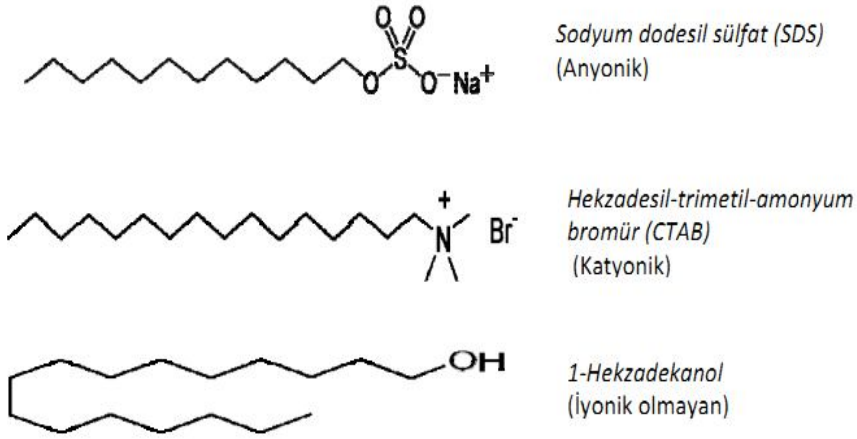


Şekil 1.2. Misel yapısı (Efeçinar,2009)

Yüzey aktif maddeler, sentetik veya doğal olmak üzere ikiye ayrılırlar. Ayrıca, katyonik, anyonik, iyonik olmayan ve amfoterik olmak üzere dört grupta sınıflandırılabilir. Çok iyi çözünebilen yüzey aktif maddelerin (sabunlar, sentetik deterjanlar ve boyalar) hidrofilik kısmı, çoğunlukla iyonik kısımdır. Çizelge 1.1’de yüzey aktif madde çeşitleri örneklerle gösterilmiştir.

Çizelge 1.1. Yüzey aktif madde çeşitleri(Efeçinar, 2009)

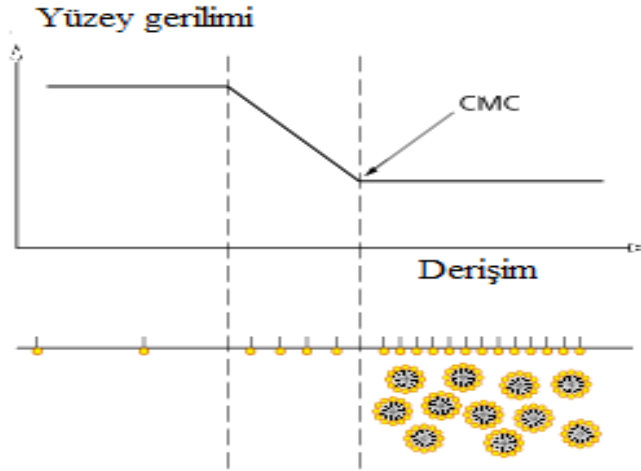
	Yük	Ürün İsmi	Ürün tipi
Katyonik	+	CTAB (Hekzadesil- trimetil-amonyum bromür)	Sülfoksüsinatlar Amonyum tuzları
Anyonik	-	TRİTON ve DOWFAX	Sülfatlar Sülfonatlar Disülfonatlar Fosfat esterleri
İyonik olmayan	Yüksüz	TRİTON™ ve TERGİTOL™	Etoksilatlar Glikositler
Amfoterik	+/-	Euroquat LA 47	Dodesil betain



Şekil 1.3. Yüzey aktif maddeler (Efeçınar,2009)

1.2.5.2. Kritik miseller derişimi

Su ve yüzey aktif madde karışımı belli bir sıcaklığa kadar ısıtıldığında bulanıklaşır, çözelti tek fazlı halden iki fazlı hale geçer ve bu noktadaki yüzey aktif madde su fazından ayrılır. Yüzey aktif madde derişimi belirli bir değerin üzerinde iken miseller oluşur, bu değer, kritik misel derişimidir ve çözelti ortamında yüzey aktif maddenin misel oluşturabilmesi için gerekli olan minimum derişim değerini temsil eder (Willie ve Pramauro, 1993; Beler, 2007). Şekil 1.4'te kritik misel derişimini aşan monomerlerinin çözelti içerisinde toplanıp misel oluşturması gösterilmiştir.



Şekil 1.4. Kritik misel derişimini aşan misel monomerlerinin çözelti içerisinde öbekenmesi (Efeçınar, 2009)

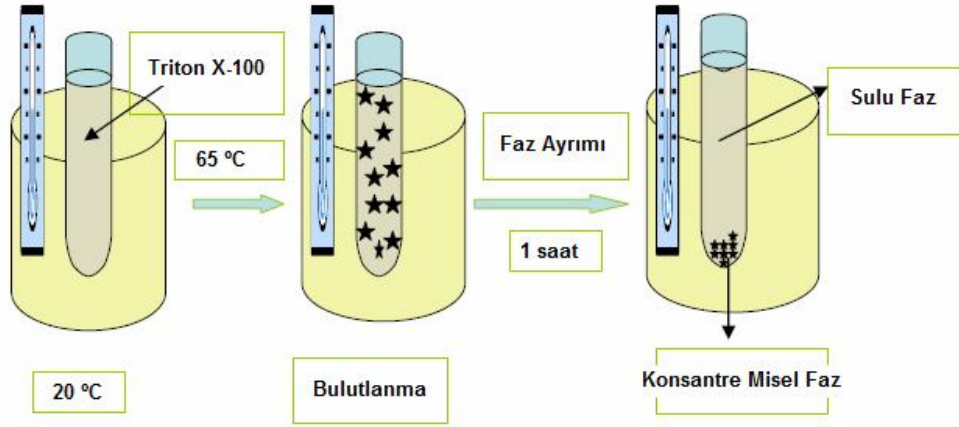
CMC noktasını aşan misel monomerleri biraraya gelerek miselleri meydana getiriyor.

1.2.5.3. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu uygulanması

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE), yüksek tayin sınırı ve birçok metodun üstünde analitik karakteristiklere sahip olan, ayırma ve zenginleştirmeyi temel alan analitik bir araçtır. CPE, bir zenginleştirme metodu olarak; düşük maliyetli, güvenilir, hızlı ve aynı zamanda çok çeşitli yapıdaki analitlerin yüksek zenginleştirme faktörü ve yüksek geri kazanımı ile basit bir uygulamaya sahip olması gibi pek çok avantaja sahiptir. Her tür, miseller sistemle ya direk olarak (genellikle hidrofobik organik bileşikler) ya da metal iyonlarının uygun hidrofobik ligandlarla reaksiyonundan sonra etkileşir ve sonuç olarak başlangıç çözeltisinden ekstrakte edilerek zenginleştirilmiş olur (Ojeda ve Rojas, 2009).

CPE Şekil 1.5’de görüldüğü gibi (1) miseller içerisinde analitin çözünmesi; (2) bulutlanma; (3) faz ayrılması olmak üzere üç basamaktan oluşur. Birinci basamakta, miseller içerisinde analit çözülür, ikinci basamakta yüzey aktif çözelti kritik sıcaklığın üstüne kadar ısıtıldığı zaman, çözelti kolayca iki faza ayrılır. Biri kritik misel derişimine eşit ya da altında derişimde yüzey aktif madde içerir diğeri

ise, yüzey aktif maddece zengin fazdır. Hidrofobik bileşikler başlangıçta çözeltide mevcuttur ve misellere bağlanarak yüzey aktif maddece zengin faza ekstrakte edilir. Bu olgu özellikle polioksietilen yüzey aktif maddelerde gözlenir ve bunu miselleri içerisindeki iki etilen oksit parçasıyla sağlarlar. Sıcaklık artmasıyla iki etilen oksit parçası dehidrate olur ve birbirlerini çeker. Sıcaklık azalmasıyla hidrate olurlar ve birbirlerini iterler (Ojeda ve Rojas, 2009).



Şekil 1.5. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu uygulaması

CPE işleminde misel ile ekstrakte edilecek yapı arasında verimi arttırabilmek oluşacak bağlara bağlıdır. İkisi arasında oluşan bağ kuvvetli olduğu takdirde sulu ortamdan yüzey aktif maddece zengin faz içerisine alınan madde miktarı artar ve bu durum verimi artırır. Ayrıca ekstraksiyon verimi ortam sıcaklığına, kompleksleştirici türüne, ilave edilen tuz miktarına ve türüne, ortam pH değerine, ortama ilave edilen değişik bileşenlere (organik veya inorganik) bağlı olarak değişim gösterir. Ayırma işleminin daha kısa sürede olması için santrifüj işlemi uygulanır (Willie ve Pramauro, 1993; Evangelos vd., 2005; Beler, 2007). Ancak her zaman yüzey aktif maddeler ısıtılarak bulutlanma noktasına ulaşılmaz. Örneğin noniyonik yüzey aktif madde çözeltilerinde ortam ısıtılmak sureti ile bulutlanma noktasına ulaşılırken amfoterik yüzey aktif maddelerde faz ayırımı noktasına çözelti ortamını soğutmak sureti ile ulaşılmaktadır (Willie ve Pramauro, 1993; Beler, 2007).

Eser madde analizi için bulutlanma noktası ekstraksiyonu hem madde tayinini gerçekleştirmekte hem de zenginleştirme işlemlerini sağlamaktadır (Evangelos vd., 2005). Kolay, hızlı, düşük maliyetli ve seçicilik gösteren, çevreden kirlilikleri ayırma ve zenginleştirme işleminde başarılı olan bir yöntem bulmak çevre kimyası üzerine araştırma yapan kimyacıların en temel amaçları arasında gösterilebilir. Yapılan birçok çalışma çeşitli kirlilikleri ayırma ve zenginleştirme konusunda yüzey aktif madde içeren sistemlerin ortam şartlarına bağlı olmak koşuluyla başarılı olduğunu göstermiştir (Zorida vd., 2004). Bulutlanma noktası ekstraksiyonun sahip olduğu avantajlar:

- Verimi yüksek ayırma işlemleri gerçekleştirilmektedir.
- Zenginleştirme faktörü yüksek olan ayırma işlemleri yapılmaktadır ve çeşitli uygulamalar için çok çeşitli alternatif şartlar hazırlanarak istenilen başarıya ulaşmak mümkün kılınmaktadır.
- Yüzey aktif madde kullanımı çevreye karşı sorun oluşturmamaktadır, ticari bulunabilirliği geniş ve maliyeti ucuzdur.

Biyolojik ve çevresel numunelere rahatlıkla uygulanabilir oluşu kullanım alanını genişletmektedir. Bu teknik analitik kimyada ayırma ve zenginleştirme kavramları içinde geniş kullanım alanları dolayısıyla her geçen gün daha fazla ilgi odağı olmaktadır (Evangelos vd., 2005).

1.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır. Dengede bulunan bir sistemde, uyarılmış düzeydeki atom sayısının, N_1 , temel düzeydeki atom sayısına, N_0 , oranı Boltzman eşitliği ile verilir.

$$\frac{N_1}{N_0} = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

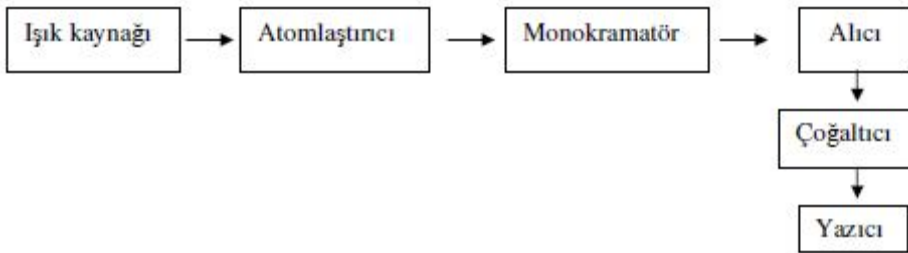
Burada A, belirli bir sistem için sabit, E: uyarma enerjisi, k: Boltzman sabiti, T: mutlak sıcaklıktır. Eşitliğe göre artan sıcaklıkla uyarılmış atomların uyarılmamış atomlara oranı artar. Atomik absorpsiyonda temel düzeydeki atomların sayısının fazla olması istendiğinden N_1/N_0 oranının küçük olması gerekir. 3000 K den düşük sıcaklıklarda uyarılmış düzeydeki atom sayısı, temel düzeydeki atom sayısı yanında ihmal edilebilir değerlerdedir. Absorpsiyon işlemi atom düşük bir enerji düzeyinden daha yüksek bir enerji düzeyine uyarılır. Atomların dönme ve titreşim düzeyleri olmadığı için ve bütün elektronik geçişleri temel düzeyde olduğu için atomik absorpsiyon spektrumları sadece birkaç dar çizgiden (Hat spektrumu) ibarettir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi özellikle metallerin eser analizinde kullanılan bir yöntemdir. Örnekteki toplam metal miktarı ile ilgilenir. Fakat metalin örnekteki molekül şekli ile ilgilenmez. Örneğin, bir su örneğindeki toplam sodyum tayininde bu sodyumun hangi molekül şeklinde olduğu önemli değildir. Yöntem çok duyarlıdır. Bu nedenle elementlerin derişimlerini mümkün olduğu kadar düşük düzeylerde, genellikle 1 ppm'in altında tayin edebiliriz. Yöntemin en önemli avantajlarından birisi tayinlerin diğer elementlerin varlığında da yapılabilmesidir. Bu serbestlik, örnekteki analiz elementini diğer elementlerden ayırmayı gereksiz kılmaktadır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile nicel analiz Lambert -Beer yasasına dayanır, yani ortama gelen ışımaya siddetinin, I_0 , ortamdaki çıkan ışımaya siddetine, I , oranının logaritması olarak tanımlanan absorpsiyon, A, ilgilenilen

elementin derişimiyle doğru orantılıdır ve $A = \log(I_0/I)$ olarak bilinir (Kılıç vd.,1997; Çetin, 2006)

1.3.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Şekil 1.6'da atomik absorpsiyon spektrometresi şematik olarak gösterilmektedir. Atomik absorpsiyon spektrometresi ışık kaynağı, absorpsiyon ortamı (atomlaştırıcı), monokromatör ve alıcıdan oluşur.



Şekil 1.6. AAS'nin blok şeması

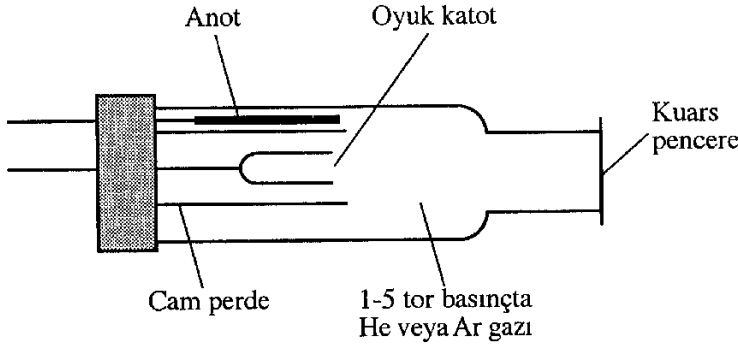
Düzenegin ilkesi diger spektroskopik absorpsiyon yöntemlerine benzer. Kararlı bir kaynaktan gelen ışın doğrudan doğruya örneğe gönderilir. Bir alıcı (dedektör) örneğe gelen ışının ne kadarını absorpladığını, örnekten çıkan ışının yoğunlugunu ölçerek alır ve yazıcıya aktarır (Kılıç vd., 1997; Gündüz, 1993).

1.3.2. Işık Kaynakları

Absorpsiyon çizgileri çok dardır (yaklaşık $0,02 \text{ \AA}$ genişliğinde). Bu hatlar sürekli ışık kaynakları için çok dardır ve bu ışık kaynakları kullanılırsa hatların gözlenmesi çok güç olur. Bu nedenle dar emisyon hatları veren ışık kaynakları kullanılır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan ışık kaynakları aşağıda anlatılmaktadır (Gündüz, 1993).

1.3.2.1. Oyuk katot lambaları

Atomik absorpsiyonda en yaygın kullanılan ışık kaynağıdır. Oyuk katot lambası düşük basınçta inert bir gazla doldurulmuş bir oyuk katot ve anot içeren cam bir silindirdir (Şekil 1.7.). Katot incelenen elementin çok saf metalinden veya o elementi içeren bir alaşımdan yapılmıştır. Anot ise nikel, tungsten gibi metallere yapılmıştır.



Şekil 1.7. Oyuk katot lamba

Lambadaki katotla anot arasında belirli bir potansiyel uygulandığında, (600 volt kadar) lambadaki gaz atomları iyonlaşır. Pozitif yüklü gaz atomları katoda doğru büyük bir hız kazanırlar ve katoda çarpmaları sonucu katottaki metal atomlarını yerlerinden fırlatırlar. Böylece lambanın içi atomik gazla dolar ve atomlardan bazıları uyarılmış hale, oradanda temel hale geçerler. Bunun sonucu katodun yapılmış veya kaplanmış olduğu elementin karakteristik ışını yayılır. Oyuk katot lambaları uzun silindirik bir yapıda olduklarından, gaz haline geçmiş olan metal atomları genellikle tekrar katot üzerinde toplanırlar. Bunun sonucu lamba uzun süre kullanılır. Lambada gereğinden yüksek potansiyel kullanılmamalıdır. Yüksek potansiyel gaz halinde çok metal atomu oluşturur. Bunlardan pek çoğu uyarılmamış halde olduklarından, uyarılmış atomların yaydığı ışınları absorbe ederler ve ışın demetinin şiddetini düşürürler (Kılıç vd., 1997)

1.3.2.2. Çok elementli lambalar

Atomik absorpsiyon analizlerinde her element için ayrı bir lamba kullanma gereği çok elementli katotların yapılması düşüncesine yol açmıştır. Katot alaşımlardan, metallere arası bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metal karışımlarından yapılabilir. Çok elementli lambalarda karşılaşılan sorunlar;

1. Bütün elementler kullanışlı bir biçimde birleştirilemezler.
2. Üç veya daha fazla element bir lambada birleştirildiğinde, her bir elementin emisyon şiddetinin tek elementli lambaya göre zayıflaması bunun sonucu olarak gözlenebilme sınırının büyümesidir.

1.3.2.3. Elektrotsuz boşalım lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları atomik hat spektrumlarının yararlı kaynaklarından ve oyuk katot lambalarından çok daha büyük ışın şiddeti oluşturur. Tipik bir lamba spektrumu ilgilenilen metalin (veya tuzun) küçük bir miktarını ve birkaç torr basınçta argon gibi inert bir gazı içeren kapalı kuvars tüpten yapılır. Bu lambalar elektrot içermez; onun yerine, şiddetli bir radyo-frekansı veya mikro dalga ışınının sağladığı alanla atomlar uyarılır. Önce argon atomları iyonlaşır; bu iyonlar uygulanan alanın yüksek frekans bileşeni tarafından hızlandırılır; hızlı iyonlar spektrumu istenen atomlara çarpıp onları uyarırlar. Elektrotsuz boşalım lambalarında tayin edilecek element yüksek frekans sarımlarına sıkıca yerleştirilmiş ve yalıtılmış bir ceket içinde bulunan kuvarstaki bir tüp içine doldurulmuştur. Bu lambaların ışık şiddeti yüksek, ısınma süresi kısa ve kararlılığı iyidir. (Oymak, 2003; Kılıç vd.,2006).

1.3.3. Kaynak Modülasyonu

Atomik absorpsiyon aletlerinde alev tarafından yayılan ışının sebep olduğu girişimleri gidermek gerekir. Monokromatörün alev ile alıcı arasına yerleştirilmesiyle bu ışının çoğu giderilir. Fakat alevdeki uyarılmış atomların emisyonu ile oluşan ve monokromatörün ayarlandığı dalga boyuna denk gelen ışınlar, dedektöre ulaşan ışın şiddetini artırır. Alevden gelen ışınların etkisini gidermek için kaynaktan gelen ışını modüle etmek, yani şiddetini sabit frekansta periyodik olarak degistirmek gerekir. Bu durumda dedektöre iki tip sinyal ulaşır;

kaynaktan gelen modüle edilmiş ışınlar ve alevden gelen ışınlar. Bu sinyaller elektrik sinyallerine dönüştürülür (Kılıç vd., 1997)

1.3.4. Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcının en önemli görevi örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarını oluşturmaktır. Bir analizin başarılı olup olmaması atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır. Tayinin duyarlılığı incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır. Atomlaştırıcılar alevli ve alevsiz olmak üzere ikiye ayrılır (Çetin, 2006).

1.3.4.1. Alevli atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcılarda analitin bulunduğu örnek, aleve havalı bir sisleştirici yardımı ile püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman ilk olay, damlacıkların kuruması yani çözücünün buharlaşmasıdır. Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne çözücü türüne bağlıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar, alev sıcaklığının etkisiyle çeşitli değişimlere uğrarlar. Organik bileşikler yanarken, inorganik maddeler buharlaşır veya birbirleriyle ve alev gazları ile tepkimelere girerler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz moleküller, ısıl ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Atomlaşma alev içinde gerçekleştirilir. Bu amaçla kullanılan sistemlere yakıcı denir (Kılıç vd., 1997; Tunçeli, 1998; Büyükpatır, 2000; Armağan, 2000)

- **Türbülent Yakıcılar** :Türbülent yakıcılarda yanıcı ve yakıcı gazlar ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığının hemen altında karışırlar. Örnek çözeltisi yakıcının merkezinden geçen dik bir kapilerden püskürtülerek doğrudan aleve sis şeklinde verilir.

- **Laminer Yakıcılar** Laminer yakıcılarda ise yakıcı ve yanıcı gazlar karıştırma bölmesinde iyice karıştırılır. Örnek çözeltisi karıştırma bölgesine havalı sisleştirici ile püskürtülür ve gaz karışımı ile bir aerosol oluşur. Aerosol aleve girmeden önce belli bir yol alır ve bu sırada daha büyük örnek damlaları dışarı atılır (Gündüz, 1993; Yıldız ve Genç, 1993; Kılıç vd., 1997; Özdemir, 1999). En çok kullanılan alev türleri ve bunların maksimum sıcaklıkları Çizelge 1.2'de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Alev türleri (Çetin, 2006).

Yanıcı gaz	Yakıcı gaz	Sıcaklık (°C)
Doğal gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Asetilen	Hava	2300
Asetilen	Oksijen	3100
Asetilen	N ₂ O	2800

1.3.4.2. Alevsiz atomlaştırıcılar

Alevsiz atomlaştırıcılara elektrotermal atomlaştırıcılar da denir. Elektrotermal atomlaştırıcılar içinde en popüler olanı grafit fırındır. Grafit yüksek saflıktadır. 5–10 µl örnek mikropipet yardımı ile enjekte edilir. Sonra akım geçirilir. Geçen akım ayarlanarak istenilen sıcaklığa ulaşılabilir. Sıcaklık programı 4 basamaklıdır (Gündüz, 1993; Yıldız ve Genç, 1993; Kılıç vd., 1997; Özdemir, 1999).

1. Kurutma: Çözücü uçurulur (100 – 110 °C)
2. Kül etme: Ortam bileşenleri parçalanır, kül edilir. (200 – 700 °C)
3. Atomlaşma: Atomlaşma ısı etkisiyle veya grafitle indirgemeye olur. (1800–2500 °C)
4. Temizleme: Fırın ikinci kullanım için temizlenir. Sıcaklık atomlaşma sıcaklığından 100 – 200 °C daha fazladır.

Elektrotermal atomlaştırıcıların yapımı daha zor ve pahalıdır. Daha büyük ve gelişmiş güç kaynağı gerekli olduğundan fiziksel olarak daha fazla yer kaplarlar. Buna karşılık aleve göre birçok üstünlük sunarlar. Bunlar;

1. Elektrotermal atomlaştırıcılarda küçük örnek hacimleri kullanılır.
2. Alevede sisleştirmesi zor olan viskoz sıvılarla kolaylıkla çalışılabilir.
3. Elektrotermal atomlaştırıcılarda daha düşük gözlenebilme sınırı değerleri elde edilir.
4. Atomik buharın kimyasal ve ısıl çevresi daha iyi denetlenebilir.
5. Elektrotermal atomlaştırıcılarda buharlaşma ve atomlaşma verimleri aleve göre genellikle daha üstündür.
6. Duyarlık daha fazladır.
7. Katı örneklerin doğrudan analizi mümkündür (Çetin, 2006)

1.3.5. Monokromatör

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, her element için o elemente özgü ışık yayan oyuk katot lambaları kullanılır. Bunun sonucu olarak monokromatörün başlıca görevi incelenen elementin emisyon hattını ışık kaynağının yaydığı öteki hatlardan ayırmaktır. AAS'de monokromatör olarak genellikle prizma kullanılır (Çetin, 2006).

1.3.6. Detektör

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesinde başlıca fotoçöğaltıcılar kullanılır. Fotoçöğaltıcılar ışığa duyarlı bir katot, ardarda daha pozitif bir potansiyel gösteren bir seri dinot ve arasında bir anottan ibaret bir vakum fotoseldir(Çetin, 2006).

1.3.7. AAS'de Girişimler

Bir analitin sinyalinde sistematik bir sapmaya, dolayısıyla sonuçların hatalı çıkmasına neden olan etkilere girişim denir. Girişimler negatif veya pozitif hataya yol açabilir. Girişimler kaynaklarına göre kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler olarak sınıflandırılır. Fiziksel ve kimyasal girişimler temel haldeki atom sayısını etkilerken, zemin ve spektral girişimler doğrudan sinyale etki eder (Gündüz, 1993; Kılıç vd., 1997; Özdemir, 1999).

1.3.7.1. Kimyasal girişimler

Kimyasal girişim, elementin nicel olarak atomlaşmasını önleyen herhangi bir bileşik oluşumu olarak tanımlanır. Bir numunede tayini yapılan elementin dışında kalanlara matriks denir. Matriks içinde bulunan bazı elementler veya gruplar tayini yapılacak elementin atomlaşma sıcaklığında atom veya gruplar halinde bulunurlar. Bunlardan birinin atomları veya grupları tayini yapılacak elementin atomlarıyla reaksiyona girerler ve yeni bir madde meydana getirirler. Bu yeni meydana gelen madde çalışma ortamındaki sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda atomlarına ayrıldığından, tayini yapılan madde daha düşük derişimde bulunur. Meydana gelen yeni madde metal-metal bileşiği olduğu gibi metal-ametal bileşiği de olabilir.

Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır; ya zor eriyen veya buharlaşan tuz oluşur ve oluşan moleküller tam olarak ayrışmaz, ya da serbest atomlar ortamda bulunan diğer atom veya radikallerle tepkimeye girerek absorpsiyon için uygunluklarını kaybederler. Birçok kimyasal girişim alev sıcaklığının yükseltilmesi veya kimyasal çevrenin değiştirilmesi ile uzaklaştırılır. Eğer bu yöntemler pratik değilse ve istenmiyorsa aşağıdaki yöntemler uygulanabilir.

1. Girişim yapan iyon standart çözeltiye eklenir. Yani örnek matrisi ve standart çözeltiler birbirine benzetilir.
2. Girişim yapan anyon örnek çözeltisine aşırı eklenen başka bir katyonla bağlanır.
3. Tayin edilecek element ayırma metotları uygulanarak numune ortamından ayrılır.
4. Standart ekleme yöntemi uygulanır.

Alevsiz atomlaştırıcılarda inert ve indirgen bir ortam bulunduğu için alev özelliği sebebiyle ortaya çıkan bazı kimyasal girişimler görülmez (Çetin, 2006).

1.3.7.2. Fiziksel girişimler

Fiziksel girişimler çözeltilerin viskozite, yüzey gerilimi ve özgül ağırlık gibi fiziksel özelliklerinin örnek ve standart çözeltide farklı olmasından ortaya çıkar. Çünkü bu özellikler sisleşme verimini etkiler. Örneğin bir çözeltinin viskozitesi fazla miktarda tuz eklenmesi ile artarsa daha az örnek emilir ve damlacıklar büyür, aleve ulaşan örnek miktarı azalır. Fiziksel girişimler, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek giderilebilir. Bu ya örneğin seyreltilmesi ya da standart çözeltiyi aynı matrisle hazırlayarak sağlanır. Standart ekleme yöntemi bu girişimleri yok etmenin en iyi yollarından biridir. Bu tür fiziksel girişimlerin nedeni sisleştirme işlemine bağlı olduğu için bunlar grafit fırında ortaya çıkmaz. Ancak pipetle enjeksiyon işleminin tekrarlanabilirliğini bir ölçüye kadar etkileyebilirler (Çetin, 2006).

1.3.7.3. İyonlaşma girişimi

Atomlaştırıcılarda elementler sıcaklığa bağlı olarak iyonlaşabilir. İyonlaşma sonucu temel seviyedeki atom sayısı azalacağından ve de iyonların spektral hatları atomların spektral hatları ile aynı dalga boylarında olmadığından iyonlaşma, ölçülmesi gereken absorbandan daha küçük değerlerin elde edilmesine neden

olur. İyonlaşma genellikle atomlaştırıcı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda gerçekleşir. Özellikle IA ve IIA gruplarının elementleri oldukça küçük iyonlaşma enerjilerine sahiptirler ve atomlaştırıcı sıcaklığında iyonlaşırlar. Atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesi ile iyonlaşma bir ölçüde engellenebilir. Alevli atomlaştırıcılarda, propan-hava alevi kullanılarak iyonlaşmanın analize etkisi azaltılabilir. Atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesi, birçok elementin tam olarak atomlaşmasını da engelleyebileceği için kesin bir çözüm değildir. İyonlaşma engellemesinin azaltılabilmesi için kullanılan diğer bir yöntem ise, standart ve örnek çözeltilerine, iyonlaşma enerjisi küçük bir başka elementin eklenmesidir. Ortama 500-5000 mg/mL derişiminde, kolay iyonlaşan lityum, sodyum veya potasyum eklenmesiyle, analizi yapılan metala ait,



dengesi, eklenen bu alkali metallerin iyonlaşması sonucu oluşan elektron fazlalığı nedeni ile sola kaydırılır ve analizi yapılan metalin iyonlaşması önemli ölçüde engellenir (Çetin, 2006).

1.3.7.4. Spektral girişimler

Spektral girişim tayin elementinin hattının başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır. Zemin girişimleri, dalga boyuna bağlı olmadan geniş bir bant şeklinde ortaya çıkar ve tayini yapılan maddenin derişiminin yüksek çıkmasına neden olur. Standart ilave etmekle bu tip girişimin önüne geçilemez. Bu tip girişimlerde standart ilave yöntemindeki doğrunun eğimi sabit kaldığı halde absorpsiyon büyüdüğünden, doğrunun kayması değişir. İki sebepten dolayı spektral girişim görülebilir. Bunlardan birincisi çok elementli oyuk katot lambaları kullanıldığında uygun yarı genişliğinde çalışılmamışsa birden fazla elementin emisyonunun aynı anda dedektöre ulaşmasından kaynaklanır. Bu durumda beklenenden fazla sinyal gözlenir. İkinci sebep ise analiz elementi absorpsiyonunun örnekteki başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır (Çetin, 2006)

1.3.7.5. Zemin girişimi

Atomik absorpsiyon analizlerinde başlıca hata kaynaklarından biri de, ölçüm yapılan dalga boyunda, atomlaşma ortamında bulunan molekül ve radikallerin absorpsiyon yapması ve küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Zemin girişimi olarak adlandırılan bu girişimler sonucu absorpsiyonda pozitif bir sapma olur.

Zemin girişimlerinin düzeltilmesinde kullanılan yöntemler, çift hat yöntemi, sürekli kaynak kullanılması yöntemi, Zeeman yöntemi ve Smith – Hieftje yöntemidir (Çetin, 2006).

1.3.8. Zemin Düzeltme Teknikleri

1.3.8.1. Çift hat yöntemi

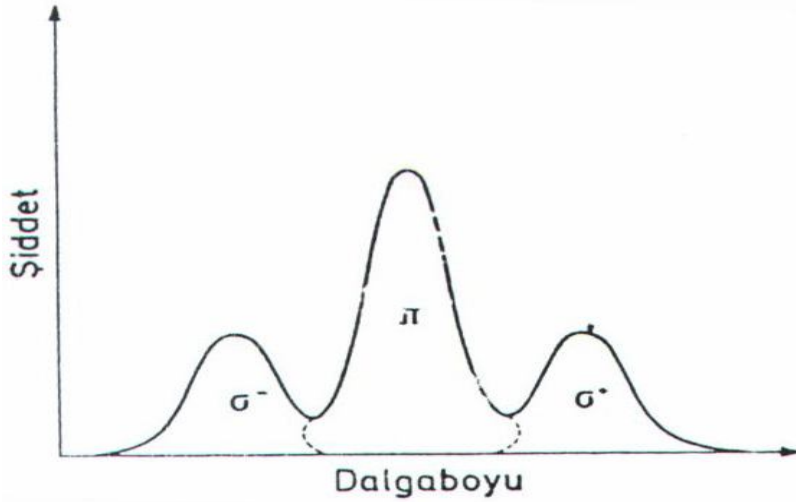
Absorbansın iki farklı dalga boyunda iki kez ölçülmesi ilkesine dayanır. Birinci ölçüm analizi yapılan elementin ışığı absorpladığı karakteristik dalga boyunda yapılır. Elde edilen absorbans, analizi yapılan elementin atomlarının absorbansı ile zemin girişimine neden olan diğer türlerin absorbanslarının toplamına eşittir. İkinci ölçüm ise analizi yapılan elementin atomlarının absorpsiyon yapmayacağı fakat birinci dalga boyuna çok yakın bir dalga boyunda yapılır. Bu dalga boyu bir asal gaz veya başka bir elementin oyuk katot lambasında elde edilen bir hat olabilir. İkinci dalga boyunda ölçülen absorbans, sadece zemin girişimine neden olan türlere ait absorbanstır. İki ölçüm arasındaki fark, örneğe ait gerçek absorbans değerini verir (Yıldız ve Genç, 1993).

1.3.8.2. Sürekli ışık kaynağı yöntemi

Bu yöntemde oyuk katot lambasına ek olarak, döteryum veya hidrojen lambası gibi geniş bir dalga boyu aralığında ışımaya yapabilen bir ışık kaynağı yerleştirilir. Bu iki kaynağın yaydığı ışınlar bir ışık bölücü yardımıyla ardarda ulaştırılır. Oyuk katot lambasının yaydığı ışık atomlaştırıcıda bulunan analiz elementinin atomları ve zemin girişimlerine neden olan türler tarafından absorplanır. Sürekli ışık kaynağının yaydığı ışığın analiz elementinin atomları tarafından absorplanan kısmı, lambanın yaydığı ışığın şiddetine oranla ihmal edilebilecek kadar azdır. Böylece sürekli ışık kaynağının yaydığı ışımının sadece zemin engellemelerine neden olan moleküller ve diğer türler tarafından absorplandığı kabul edilebilir. İki sinyal arasındaki fark örneğin gerçek absorbans değerini verir(Çetin, 2006).

1.3.8.3. Zeeman yöntemi

Zeeman yöntemi, bir manyetik alanın uygulanması ile atomik enerji düzeylerinin yarılmaları olayıdır. Singlet enerji düzeyleri arasındaki geçişlerde manyetik alan varlığında spektral hatlar üçe veya üçlü gruplara yarılmakta ve bu olaya normal zeeman etkisi adı verilmektedir. Singlet düzeyler dışındaki düzeyler arasında gerçekleşen geçişlerde hatların daha fazla sayıda bileşenlere yarılmaları ise, kural dışı zeeman etkisi olarak adlandırılır.



Şekil 1.8. Zeeman etkisi

Şekil 1.8'de görüldüğü gibi normal zeeman etkisi olayında oluşan bu spektral bileşenlere π , σ^- , σ^+ bileşenleri adı verilir. Oluşan bu bileşenlerden π bileşeni, söz konusu elementin manyetik alan yok iken absorpsiyon yapacağı dalga boyu ile aynı değere sahipken σ^- ve σ^+ bileşenleri π bileşenine göre sırasıyla daha büyük ve daha küçük dalga boylarındadır ve her biri π bileşeninin şiddetinin yarısına eşit bir şiddete sahiptir. Manyetik alan varlığında ayrılan bileşenler, ayrıca birbirine dik düzlem dalgalarıdır. π bileşeni manyetik alana paralel olarak yönlendirilirken σ^- ve σ^+ bileşenleri manyetik alana dik yönde yönlendirilir. Zeeman etkisi ile zemin girişimlerinin düzeltilmesi, bu bileşenlerin farklı yönlerde polarize olması özelliğinden faydalanılır(Çetin, 2006).

1.3.8.4. Smith-Hieftje Yöntemi

Oyuk katot lambası normal akımda çalışırsa, ilgilenilen dalga boyunda tek bir pik verir. Eğer akım yükseltirse pik yarılr ve ikiye ayrılır. Normal akımda analit absorbansı ve zemin absorbansı toplam olarak ölçülür. Yüksek akımda yalnızca zemin absorbansı ölçülür. Aradaki fark düzeltilmiş analit absorbansıdır (Çetin, 2006).

1.4. Analitik Performansı ile İlgili terimler

1.4.1. Duyarlık

Okunan absorbans değerlerinin standart çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimi duyarlık olarak tanımlanır. Atomik absorpsiyonda duyarlık özel olarak analiz elementinin net % 1'lik absorpsiyonuna veya 0,0044'lük absorbans değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanmıştır (Çetin, 2006)

1.4.2. Doğruluk

Ölçülen bir değer gerçekte bir değere ne kadar yakın olduğunu belirtir ve analitik işlemin çok sayıda tekrarlanmasıyla bulunan ortalama değer gerçekte değere yakınlığı olarak tanımlanır (Çetin, 2006)

1.4.3. Kesinlik

Kesinlik, sonucun tekrarlanabilirliğin bir ölçüsüdür. Çalışma şartlarında uygulanan analitik işlemlerin tekrarlanması ile elde edilen sonuçların birbirine yakınlığı kesinliği belirler. Kesinliğin en yaygın kullanılan ölçüsü standart sapmadır (Çetin, 2006).

1.4.4. Gözlenebilme sınırı (LOD)

Bir maddenin gözlenebilme sınırı, bir cihazın "tanık" örnek için verdiği sinyalden anlamlı bir şekilde farklı olan sinyale karşılık gelen derişim olarak tanımlanabilir.

Gözlenebilme sınırı (LOD): $3s/m$ formülü ile hesaplanmaktadır. Burada; m , lineer kalibrasyon grafiğinin eğimi iken s ise lineer kalibrasyon grafiğinin en küçük derişiminde hazırlanan bir seri çözeltinin absorbanslarının standart sapmasıdır (Gurbetoğlu, 2010).

1.4.5. Tayin Sınırı (LOQ)

Gözlenebilme sınırında tekrarlanabilirlik çok düşük olduğundan, gerçek tayinler için tayin sınırı kullanılmaktadır. Tayin sınırı (LOQ): $10s/m$ formülü ile hesaplanmaktadır. Burada; m , lineer kalibrasyon grafiğinin eğimi iken s ise lineer kalibrasyon grafiğinin en küçük derişiminde hazırlanan bir seri çözeltinin absorbanslarının standart sapmasıdır Sağlıklı tayinler için en az LOQ kadar bir derişim gereklidir (Gurbetoğlu, 2010).

1.4.6. Kalibrasyon Doğrusu ve Analitik Aralık

Derişim-sinyal ilişkisi düşük derişimlerde doğrusallık gösterirken yüksek derişim değerlerinde duyarlılık azalırken çalışma doğrusunda bükülme başlar. Sonuçta kalibrasyon eğrisinin küçük bir bölümü doğrusaldır. Ayrıca bu bölge en duyarlı bölgeyi kapsadığı için de önemlidir. Kalibrasyon eğrilerinin doğrusal bölgesinin bulunmasında artan derişime karşılık absorbansın grafiğe alınmasıyla elde edilen eğrinin incelenmesiyle tespit edilir (Gurbetoğlu, 2010).

1.5. Taguchi Yöntemi

Maliyetleri en düşük seviyede tutmak için en az deney yapma prensibine dayanan yöntemlerden birisi de Japon Bilim adamı Genichi Taguchi'nin geliştirmiş olduğu "Taguchi Yöntemi" dir (Taguchi, 1987). Bu yöntemin diğer istatistiksel deney tasarım yöntemlerinden farkı; bir deneyi etkileyen parametreleri, kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen olmak üzere iki grupta incelemesi ve çok sayıda parametreyi ikiden fazla seviyede incelemeye imkân sağlamasıdır. Genellikle ürün veya prosesin her birinin performans karakteristiği hedef değere sahip olmalıdır. Amaç, bu hedef değer etrafındaki değişebilirliği azaltmaktır. Deneysel çalışma sonunda belirlenecek optimum çalışma şartları, farklı çalışma ortamları veya farklı zamanlarda her zaman aynı veya birbirine çok yakın performans değerini

verebilmelidir. Bunun için kullanılacak optimizasyon kriteri, performans değeri etrafındaki değişkenliğin minimum düzeyde tutulmasını kontrol edebilmelidir. Taguchi'ye göre böyle bir optimizasyon kriteri performans istatistiğidir.

Optimum şart, her bir faktörün ana etkileri çalışılarak belirlenir ve bu ana etkiler faktörlerin etkilerinin genel eğilimlerini gösterir. İstenen sonucu yüksek değerin mi, yoksa düşük değerin mi ortaya çıkardığı bilindiğinde en iyi sonuçları ürettiği beklenen faktörlerin seviyeleri tahmin edilebilir. Varyans analizi (ANOVA), her bir faktörün yüzde etkisini belirlemek için deney sonuçlarına çoğunlukla uygulanan yaygın bir istatistiksel işlemdir. Bir analiz için verilen ANOVA tablosu hangi faktörlerin kontrol edilmesi gerektiğinin belirlenmesine yardımcı olur.

Optimum şartlar belirlendiğinde genellikle bir doğrulama deneyi yapmak iyi bir uygulamadır. Bununla birlikte optimum olmayan şartlarda yürütölen deney sonuçlarından optimum şartlardaki performansı tahmin etmek mümkündür. Taguchi, tüm analizi gerçekleştirmek için iki farklı yol teklif etmiştir. Birincisi bir tek çalışmanın sonucunu veya tekrarlanan çalışmaların ortalamalarını ana etki ve yukarıda ifade edilen ANOVA analizleri ile değerlendiren standart yaklaşımdır. Çok parametrelili çalışmalar için kuvvetle önerilen ikinci yaklaşım ise analizdeki aynı adımlar için S/N (signal to noise ratio) sinyal/gürültü oranını kullanır. S/N analizi, sonuçlardaki değişimlerden proses şartları için en sağlıklı grubu belirler (Akgün,2007).

1.5.1. Kayıp Fonksiyonu

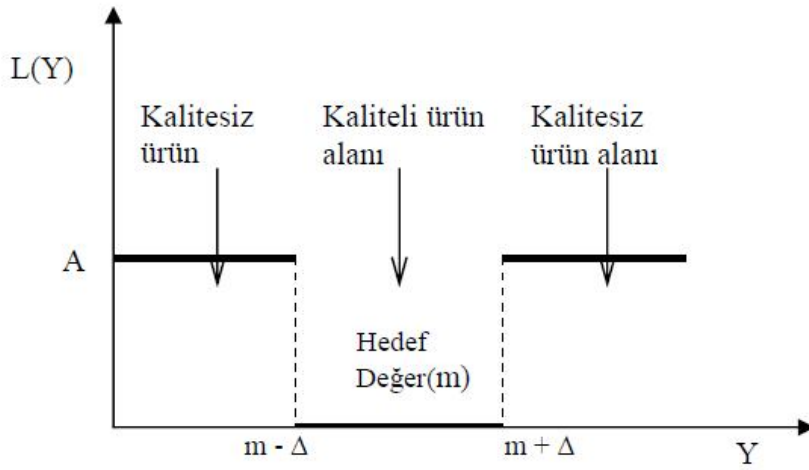
Taguchi'nin kalite felsefesinin dayandığı temel nokta kayıp fonksiyonudur. Kayıp fonksiyonu, üründeki kalitesizlikten dolayı meydana gelen tüketici memnuniyetsizliğinin derecesini belirleyen sürekli bir fonksiyondur(Bayrak, 1996). Kayıp fonksiyonu, kalitenin parasal açıdan değerlendirilmesini sağlar, buna göre dağılımın orta değeri en az, uç değeri ise en fazla kayba neden olmaktadır. Kayıp tüketici memnuniyetsizliği olabileceği gibi üreticiye gelen ilave işçilik, malzeme, enerji ve garanti giderleri de olabilir. Bunların yanı sıra firma adının kötü bir şöhet kazanması ve uzun dönemdeki pazar payındaki azalmalarda kayıp olarak değerlendirilebilir. İstenen kalite düzeyinden (Hedesten) uzaklaştıkça kalitesizlikten meydana gelen maliyet artacaktır. Ürün performansının güvenilirliği ve sürekliliği azalmasından dolayı en büyük zararı tüketici dolayısıyla

toplum görmektedir. Düşük kalite, tüketiciyi beklentilerini karşılayacak başka ürünler aramaya yöneltecektir. Bu durumda toplumda meydana gelen kayıp aynı zamanda işletmeyi de etkileyecektir. Bu yüzden kalite önemlidir. İşte bundan dolayı ürünler kaliteli veya kalitesiz olarak iki grupta ele alınan bir basamak fonksiyonu değil, sürekli bir fonksiyon ile değerlendirilmelidir. Performans karakteristiğinin (kalite değişkeni) değeri 'Y' ile, Y'nin hedef değeri de 'm' ile gösterilsin. Y'nin m'den sapması istenmeyen bir durumdur. Δ gibi bir tolerans olduğu kabul edilirse ve $|Y - m| > \Delta$ olan ürünler tüketici tarafından kabul edilmiyorsa, Δ tüketici toleransını, 'm - Δ ' ve 'm + Δ ' ise tüketici spesifikasyon sınırını gösterir(Çelik, 1993). Performans karakteristiği Y olan bir ürünün herhangi bir tüketiciye vermiş olduğu kayıpların parasal değeri L(Y) ile gösterilir ve Y'nin kayıp fonksiyonu olarak adlandırılır. Geleneksel yaklaşımda kayıp fonksiyonunun aşağıdaki eşitlikte olduğu gibi bir basamak fonksiyonu olduğu kabul edilir(Çelik, 1993).

$$0, \quad m - \Delta \leq Y \leq m + \Delta$$

$$L(Y) = \begin{cases} A, & \text{Diğer durumlarda} \end{cases}$$

Burada A, tüketicinin eline geçmiş hatalı bir ürünü onarma veya değiştirme maliyetidir. Geleneksel kayıp fonksiyonu Şekil 1.9'daki gibi bir grafikte ifade edilebilir.

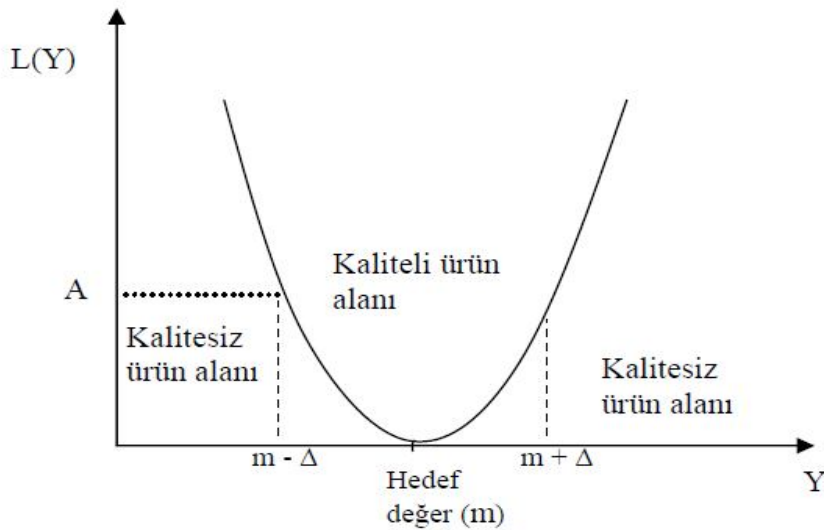


Şekil 1.9. Geleneksel kayıp fonksiyonu (Çelik, 1993)

Taguchi'ye göre ise kayıp fonksiyonu aşağıdaki eşitlikteki gibi sürekli bir fonksiyon olmalıdır.

$$L(Y) = k(Y - m)^2$$

Taguchi'nin kayıp fonksiyonu Şekil 1.10 deki grafikte gösterilmiştir.



Şekil 1.10. Taguchi'nin kayıp fonksiyonu (Phillip, 1989).

Burada k , hedeften sapan bir birim ürünü tekrar hedef değerine getirebilmek için üreticinin alacağı önlemlerin birim maliyetini gösterir. Hedeflerin her iki yönde olacak uzaklaşmalarının aynı anlamı taşıdığı dikkate alındığında aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$L(m + \Delta) = k[(m - \Delta) - m]^2$$

$$A = k \cdot \Delta^2$$

Buradan,

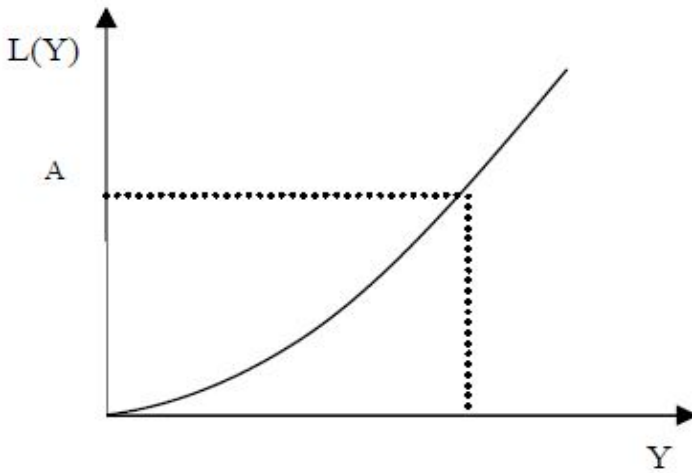
$$k = A/\Delta^2$$

Kayıp fonksiyonunun biçimi, performans karakteristiği(Y)'nin özelliğine göre belirlenir. Y 'nin özelliğine göre kullanılan kayıp fonksiyonları bazı durumlarda simetrik, bazı durumlarda simetrik olmayan bir yapı gösterir. Taguchi'nin geliştirdiği kayıp fonksiyonlarından en çok kullanılanları şu şekilde sıralanabilir(Saat, 2000).

Hedef değer en iyi : Şekil 1.10'da gösterilen temel kayıp fonksiyonudur.

En küçük en iyi :Simetrik olmayan bir kayıp fonksiyonu türüdür. Hedef değer m 'nin en küçük değer olan '0' değerini aldığı kabul edilirse kayıp fonksiyonu aşağıdaki eşitlikteki gibi yazılabilir. Bu durumda fonksiyonun grafiği Şekil 1.11'deki gibi olacaktır.

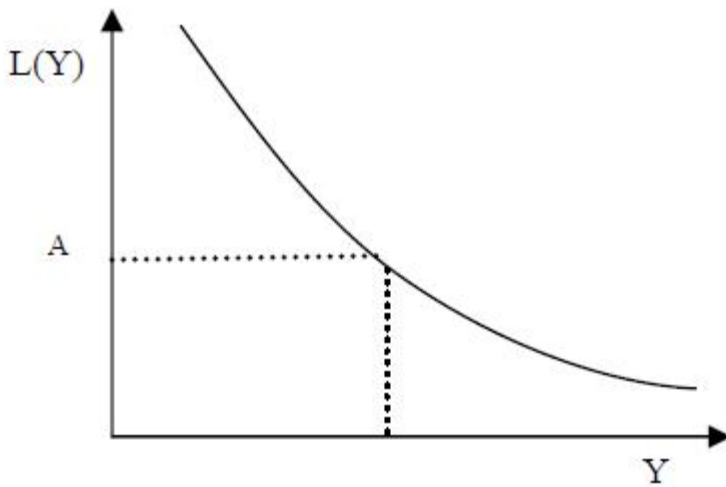
$$L(Y) = kY^2$$



Şekil 1.11. En küçük en iyi kayıp fonksiyonun grafiksel gösterimi

En büyük en iyi : Bu da simetrik olmayan bir kayıp fonksiyonu türüdür. Burada amaç hedef değerin maksimum (sonsuz) olmasıdır. Burada hedef değerin sonsuz değerini aldığı kabul edilirse, kayıp fonksiyonu aşağıdaki eşitlikte gösterildiği gibi yazılabilir (Çelik, 1995). Bu durumda En büyük en iyi kayıp fonksiyonu Şekil 1.12 da görüldüğü gibi olacaktır.

$$L(Y) = k / Y^2$$



Şekil 1.12. En büyük en iyi fonksiyonunun grafiksel gösterimi

1.5.2. Performans Karakteristiği

Performans karakteristiği, bir deneyin kalitesini belirleyen özellikleridir. Taguchi yönteminin amacı, bu karakteristiklerin hedef değer etrafındaki değişkenliğini azaltmaktır. Bir deneyin birden fazla performans karakteristiği olabilir. Bu karakteristiklerin her biri deneyin ayrı bir özelliğini temsil eder. Bu özelliklerin içinden araştırmacı gereksinimlerine göre ve deneyin kullanım amaçlarına göre en uygun olan özellik performans karakteristiği olarak seçilmelidir.

Performans karakteristiğinin ideal değeri hedef değer olarak adlandırılır. Performans karakteristiğinin hedef değer civarındaki değişkenliği performans değişkenliği olarak adlandırılır. Hedef değer civarında daha küçük performans değişkenliği daha iyi kalite anlamına gelmektedir(Bayrak, 1996). Performans karakteristiğinin etkin olarak değerlendirilmesi için sürekli olarak ölçülmesi gereklidir. Çünkü ancak bu şekilde kalitedeki çok küçük değişiklikler belirlenebilecektir. Bazı durumlarda performans karakteristiğinin ölçümleri sürekli olarak yapılamayabilir. Böyle durumlarda yaklaşık bir sürekli dağılım elde edebilmek için, ölçüm değerlerinin sayısı mümkün olduğunca yüksek tutulmalıdır.

1.5.3. Performans İstatistiği

Performans istatistiği, kontrol edilebilen faktörlerin farklı seviyelerinin karşılaştırılıp en uygun faktör-seviye kombinasyonunun seçilmesini sağlayan bir değerlendirme metodudur. Taguchi'nin kontrol edilebilen faktörlerin ve kontrol edilemeyen faktörlerin performans karakteristiği üzerindeki etkisini ölçmek için ortalama ve standart sapma ile birlikte kullandığı performans istatistiklerinden bir tanesi de S/N (Sinyal /Gürültü) olarak adlandırılan performans istatistiğidir. Verilerin anlaşılabilirliğini kolaylaştırmak ve toplanabilirliğini sağlamak için genellikle performans istatistiği olarak ortalama yerine S/N oranını kullanılır. Böylece, ortalama ile standart sapma, aynı analiz tekniği ile analiz edilmiş olur. S/N oranı en basit ifade ile ortalamanın standart sapmaya oranı olarak kabul edilir(Taguchi vd., 2005). Bu oranın kullanılması, performans karakteristiğinin ölçülmesinde ortalama veya standart sapmanın tek tek kullanılmasına göre daha dengeli ve güvenilir sonuçlar elde edilmesini sağlar(Taguchi ve Wu, 1989). S/N oranı ile hem ortalama, hem de ortalamanın etrafındaki değişkenlik kontrol edilebilmektedir. Ortalama dikkate alınmadığında varyans tek başına bir anlam taşımayacağından S/N oranı bulunurken dikkat edilmesi gereken nokta, ortalama ve varyansın aynı anda kontrol edilmesidir(Çelik, 1993). Kontrol edilemeyen faktörleri tam olarak ölçmek çok zor veya imkansız olduğundan Taguchi S/N oranını hesaplarken, kayıp fonksiyonunda olduğu gibi yaklaşık fonksiyonlar kullanılmaktadır. S/N oranının yapısına (sürekli veya kesikli oluşuna ve statik veya dinamik oluşuna) göre farklı S/N oranları vardır(Bayrak, 1996). Taguchi'nin performans karakteristiğinin olması istenilen durumlara göre geliştirdiği S/N oranları içerisinde en fazla kullanılan 3'ü aşağıda verilmektedir(Phillip, 1989).

- Performans karakteristiğinin “Hedef değer en küçük” olduğu durumda (gürültü, zararlı maddeler, kirlenme vb.). Bu tür problemlerde, performans karakteristiği y'nin hedef değeri sıfırdır. Bu durumda Sinyal/Gürültü oranı aşağıdaki eşitlikte verildiği gibi tanımlanabilir.

$$\frac{S}{N} = -10 \log\left(\frac{1}{n \sum_{i=1}^n y_i^2}\right)$$

- “Hedef değer en büyük”; (güç, mukavemet vb.). Bu durumda y'nin hedef değeri sonsuzdur ve Sinyal /Gürültü oranı aşağıdaki eşitlikteki gibi tanımlanır.

$$\frac{S}{N} = -10 \log\left(1/n \sum_{i=1}^n y_{i2}\right)$$

- “Hedef Değer En iyi” (ürün boyutları, elektrik voltajı vb.). Bu tür problemlerde, y için belli bir hedef değer verilmiştir.

$$\frac{S}{N} = 10 \log\left(\frac{y^2}{s^2}\right)$$

Yukarıda S/N oranları için belirtilen eşitliklerde “y” performans karakteristiği değerini, “s²” ise varyansı ifade etmektedir.

1.5.4. Ortogonal Dizinler

Genellikle yapılan deneysel çalışmalarda çok sayıda faktörler ve seviyeler bulunduğundan deneylerin gerçekleştirilmesi çok fazla zaman ve maliyet kaybına neden olmaktadır. Taguchi yöntemi bir tür kesirli faktöriyel tasarımıdır. Deneylerin tüm kombinasyonlarının denenmesi yerine ortogonal dizinleri kullanarak sadece bir kısmının yapılmasıyla, en iyi performans karakteristiği değerini veren faktör seviyelerinin bulunabileceğini ifade eder. Ortogonal dizinler faktöriyel tasarımdan farklı olarak faktör seviyelerini teker teker değiştirmek yerine eş zamanlı olarak değiştirme yaparak deney sayısını azaltır (Canıyılmaz, 2001). Ortogonalite kavramı istatistikte denge anlamında kullanılmaktadır. Yani ortogonal dizinin

Farklı faktör ve seviyeli deneyler için faktöriyel tasarım ve Taguchi yöntemi için gerekli deney sayıları Çizelge 1.4. de gösterilmiştir.

Çizelge 1.4. Aynı faktör ve seviyeler için faktöriyel tasarım ve Taguchi yönteminin öngördüğü deney sayıları (Canıyılmaz, 2001).

Faktör	Seviye	Deney sayıları	
		Faktöriyel tasarım	Taguchi yöntemi
2	2	4(2 ²)	4
3	2	8(2 ³)	4
4	2	16(2 ⁴)	8
7	2	128(2 ⁷)	8
15	2	32768(2 ¹⁵)	16
4	3	81(3 ⁴)	9

Deney sayıları arasındaki büyük farklılığın sebebi ortogonal dizinlerin sadece her bir faktörün ana etkisinin araştırmasıdır. Ancak varlığı bilinen bileşik etkilerin deneye dahil edilmesi mümkündür. Ortogonal dizinlerde sütunlar birbirinden bağımsız olduğundan faktörlerin bireysel etkileri kolaylıkla anlaşılabilir (Taguchi vd, 2005).

Ortogonal dizinler kullanılarak, diğer yöntemlerle mümkün olmayacak kadar çok sayıda faktörün etkisi aynı anda incelenebilir. Ortogonal dizinler kullanılarak yapılan bir deney tasarımı faktöriyel deney tasarım kullanılarak yapılan bir deney tasarımının %90'ı kadar etkili olduğu bilinmektedir (Çelik, 1993). Öte yandan ortogonal dizinler, etkisi araştırılan temel faktörler arasında oluşabilecek bazı etkileşim faktörlerinin performans karakteristiği üzerine olan etkisini yok saydığı için tam faktöriyel deney tasarımına göre az da olsa bir hata olasılığına sahiptir. Ancak bu hata olasılığı deney maliyetlerinde yapılan tasarrufa göre önemsiz bir kayıp olarak değerlendirilmektedir (Çelik, 1993). Taguchi, deney tasarımlarını seviye sayılarına göre tek seviyeli tasarımlar ve karışık seviyeli tasarımlar olarak ikiye ayırmıştır. Tek seviyeli tasarımlar, tüm faktörlerin aynı seviye sayısına sahip olduğu tasarımlardır. Karışık seviyeli tasarımlar ise faktörlerin seviye sayılarının farklı olduğu tasarımlardır. Ortogonal dizinler bir sayı matrisi olarak ifade edilir. Her satır seçilen faktörlerin seviyelerini, her sütun ise dikkate alınan faktörleri

ifade eder. Ortogonal dizinlerin temel özelliği deneye tüm faktörlerin eşit deneme sayıları ile katılmalarıdır. Ortogonal dizinlerin herhangi iki sütunu, iki faktörlü faktöriyel tasarım oluşturur. Ortogonal dizinler $L_a(b^c)$ şeklinde gösterilir. Burada ortogonal dizinler latin kare tasarımından türetildiği için L latin kare tasarımını temsil eder. “a” deneylerin sayısını, “b” her kolondaki seviye sayısını, “c” ise faktör sayısını ifade etmektedir. İki seviyeden 5 seviyeye kadar değişen seviyelerde ortogonal dizinler bulunmaktadır. Yapılan deney tasarımına ve amaca göre genellikle 2 ve 3 seviyeli ortogonal dizinler kullanılmaktadır. En çok kullanılan 2 seviyeli ortogonal dizinler L_4 , L_8 , L_{12} ve L_{32} 'dir. En çok kullanılan 3 seviyeli dizinleri ise L_9 , L_{18} , L_2 'dir. Tabii ki her iki seviyenin karışık olarak kullanıldığı L_{18} , L_{36} , L_{54} gibi ortogonal dizinler de vardır. (Taguchi vd, 2005). Bir deneyde kullanılacak ortogonal dizinler, deneyde yer alacak faktörlerin serbestlik derecelerine bağlı olarak seçilir. Yapılacak deneylerde ortogonal dizinlerle ilgili en önemli konu hangi faktörlerin hangi sütunlara atanacağıdır. Faktörler sütunlara atanırken ilk olarak, seviyelerinin değişimi çok pahalı veya zor olan faktörün 1. sütuna atanması doğru olacaktır.

1.5.5. Taguchi Yönteminin Uygulama Basamakları

Taguchi yöntemini bir ürün veya süreçte başarılı bir şekilde uygulayabilmek için sistematik bir yaklaşım izlemek, hem deneysel tasarımının anlaşılabilirliği, hem de en doğru sonuçların daha kolay bir şekilde alınabilmesi için gereklidir. Taguchi yöntemlerinde yapılacak işlemler aşağıdaki gibi 10 başlık altında toplanabilir (Bayrak, 1996).

1. Problemin belirlenmesi.
2. Performans karakteristiğinin ve ölçüm sistemlerinin belirlenmesi
3. Performans karakteristiğini etkileyen faktörlerin ve seviyelerinin belirlenmesi
4. Faktörlerin kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen faktörler olarak ayrılması
5. Etkileşimlerin belirlenmesi
6. Uygun ortogonal dizinin seçilmesi ve faktörlerin bu dizinlere atanması
7. Performans istatistiklerinin belirlenmesi
8. Deneylerin yapılması ve sonuçların kaydedilmesi
9. Verilerin analizi
10. Doğrulama deneyinin yapılması

1.5.5.1. Problemin belirlenmesi

Yapılacak her bilimsel çalışmada olduğu gibi, Taguchi yönteminde de çalışmaya başlarken, çalışmaya konu olan problemin tam olarak belirlenmesi ve tanımlanması, bundan sonra gelecek olan adımlarda tasarımcıya çok büyük kolaylıklar sağlayacaktır. Problemin belirlenmesi, ilk olarak basit gibi görünse de çok önemli ve dikkat edilmesi gereken bir aşamadır. Problemin tam olarak belirlenmemesi durumunda çalışmanın amacının da doğru bir biçimde belirlenmesi imkansız olacaktır. Yapılacak çalışmaya konu olan problem, yeni bir ürün veya proses geliştirme çalışmaları olabilir. Konu ile ilgili teknolojik gelişmeleri de göz önünde tutarak ürün veya prosesin tasarlanmasına başlamalıdır.

1.5.5.2. Performans karakteristiğinin ve ölçüm sistemlerinin belirlenmesi

Performans karakteristiği ürünün kalitesinin ölçüldüğü özelliğidir. Performans karakteristiğinin seçilmesi önemlidir. Performans karakteristiği belirlenip ölçülmedikçe, ürün kalitesi geliştirilemeyeceğinden performans karakteristiğinin seçilmesi çok önemlidir. Amaçları yansıtmayan performans karakteristiklerinin seçilmesi, yapılan çalışmanın başarısını etkileyecektir (Taguchi vd., 2005). Bir ürünün veya deneyin birden fazla performans karakteristiği olabilir. Bunların içinden çalışmanın amacı olarak belirlenecek performans karakteristikleri belirlenmelidir. Performans karakteristiği ürünün kullanım amaçlarına uygun olarak seçilmelidir. Bütün performans karakteristiklerinin hepsinin birden geliştirilmesi ne ekonomik, ne de gereklidir. Bu yüzden ürünün kullanım amaçlarına en uygun olan özelliklerinin performans karakteristikleri olarak belirlemek gerekir (Canıyılmaz, 2001).

1.5.5.3. Performans karakteristiğini etkileyen faktörlerin ve seviyelerinin belirlenmesi

Bu aşamada, meydana gelen hedef değerden sapmaların kaynakları araştırılır. Sapmalara neden olan bu kaynaklara faktör denir. Bu faktörler sonuç üzerinde belli etkilere sahip olan herhangi bir faktör olabilir. Ürün performansına etki eden bu faktörler belirlenirken, deney tasarımcısı daha önceden bu konu ile ilgili yapılan çalışmalara ve kendi bilgi birikimine dayanarak hedef değerden sapmalara neden olabileceğini düşündüğü belirli faktörleri seçer. Bu faktörleri belirlerken

beyin fırtınası, sebep-sonuç diyagramı gibi kalite araçları kullanılabilir. Faktörler belirlendikten sonra bu faktörlerin seviye sayıları da belirlenmelidir. Taguchi seviye sayılarının mümkün olduğunca 2 veya 3 olarak seçilmesi gerektiğini belirtmektedir. Çünkü seviye sayıları yapılacak deney sayısını doğrudan etkilemektedir. Eğer ilk aşamada yapılacak deneylerin maliyeti de göz önüne alınarak, belirlenen faktör ve seviye sayılarının çok olduğu düşünülürse, bazı hazırlık deneyleri yapılmalıdır. Bu deneylerde genellikle seviye sayısından çok faktör sayılarının azaltılması öngörülür. Hazırlık deneyleri sırasında seviye sayıları genellikle 2 olarak seçilir. Deneyler sonucunda elde edilen verilerle faktörlerin, performans karakteristiği üzerine etkisinin önemli veya önemsiz olduğu anlaşılabilir.

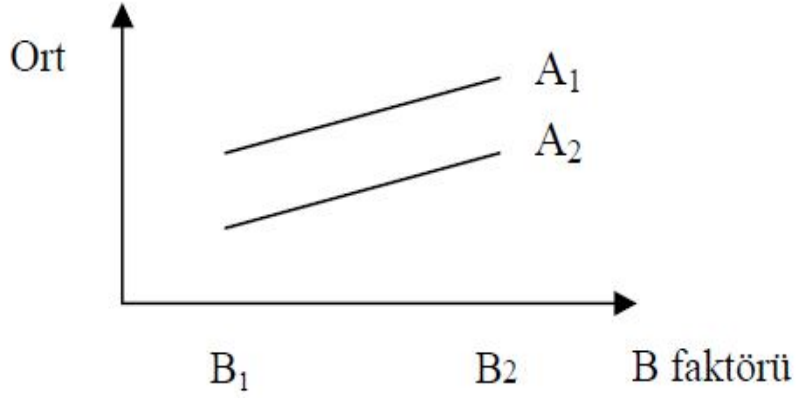
1.5.5.4. Faktörlerin kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen faktörler olarak ayrılması

Bu aşamada seçilen faktörler kontrol edilebilen faktörler ve kontrol edilemeyen faktörler olarak ayrılırlar. Taguchi yöntemi kontrol edilebilen faktörleri kullanarak kontrol edilemeyen faktörlerin etkisini azaltmaya çalışacaktır. Seçilen faktörler en az iki seviyeli olmalıdır. Seviye sayıları ölçülebilen ve seviyelerinin ayarlanması kolay olan faktörler kontrol edilebilir faktörler, seviyesi olmayan veya kontrolü zor olan faktörler ise kontrol edilemeyen (hata) faktörleri olarak ayrılır.

1.5.5.5. Etkileşimlerin belirlenmesi

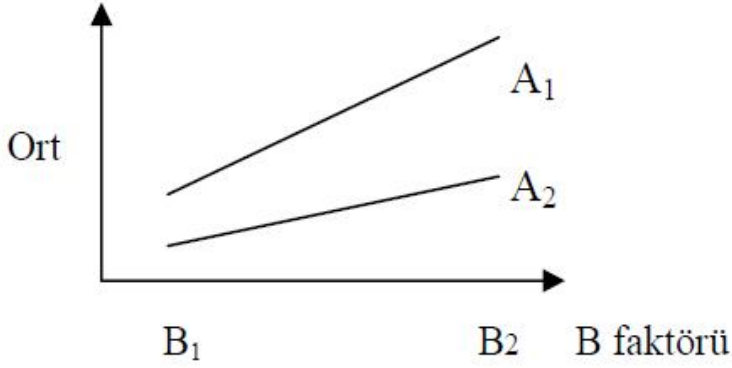
Etkileşim, bir faktörün (A), performans karakteristiği üzerindeki etkisinin diğer bir faktöre (B) bağlı olduğu durumlardır. (A faktörünün etkisinin B Faktörünün durumuna bağlı olarak değişmesi gibi.) Bu durum AxB şeklinde gösterilir. Deneyler yapılmadan önce faktörler arasında bir etkileşim olup olmadığı o zamana kadar yapılmış olan çalışmalardan elde edilen veriler yardımıyla anlaşılabilir. Ancak böyle durumlarda çok dikkatli olmak gerekmektedir. Çünkü hesaba katılmayan önemli bir etkileşim deney sonuçlarını olumsuz yönde etkileyecektir. Performans karakteristiği üzerinde etkisinin olabileceği düşünülen etkileşim faktörleri deneylerde göz önünde tutulmalıdır. İki faktör arasında bir etkileşim olup olmadığı, bu iki faktörle yapılacak bir deneyle anlamak mümkündür. İki faktör arasındaki etkileşimi en açık olarak grafiksel gösterim metodu ile anlaşılabilir. Deneyler sonucu elde edilen grafiklere bakıldığında

- İki faktör çizgisi arasında paralellik varsa bu iki faktör arasında bir etkileşim yoktur.



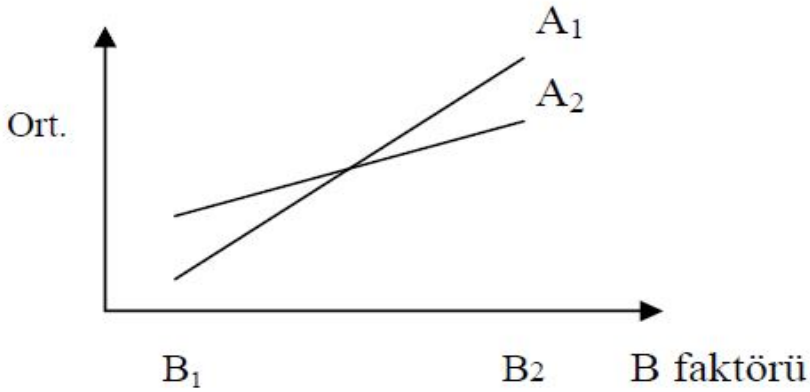
Şekil 1.13. İki faktörün etkileşimsiz olduğunu gösteren durum grafiği (Phillip, 1989).

- İki faktör çizgisi arasında paralellik yok fakat kesişmiyorlarsa, belirlenen değerler civarında zayıf bir etkileşim vardır.



Şekil 1.14. İki faktör arasında zayıf bir etkileşim olduğunu gösteren durum grafiği (Phillip, 1989).

- İki faktör çizgisi belirlenen değerler içerisinde birbirini ile kesişiyorsa bu iki faktör arasında kuvvetli bir etkileşim vardır.



Şekil 1.15. İki faktör arasında kuvvetli bir etkileşim olduğunu gösteren durum grafiği (Phillip, 1989).

Faktörler arasında belirlenen etkileşimler deney tasarımı çalışmaları boyunca etkisi araştırılacak ana faktörler gibi işlem görecektir. Hazırlanacak ortogonal dizinlerde de etkileşimler için ayrılan kolonlara yerleştirilecektir.

1.5.5.6. Uygun ortogonal dizinin seçilmesi ve faktörlerin bu dizinlere atanması

Ortogonal dizinler, Taguchi yönteminin önemli adımlarından biridir. Deney tasarımında kullanılacak ortogonal dizinin seçimi her bir faktörün serbestlik derecelerinin toplamı ile bulunur. Her bir faktörün serbestlik derecesi ise seviye sayısının bir eksiğidir.

$$V_A = k_A - 1$$

V_A = A faktörünün serbestlik derecesi

k_A = A faktörünün seviye sayısı ise

Ortogonal dizinlerin kolonlarına yerleştirilecek olan etkileşim faktörlerinin seviye sayıları ise temel faktörlerin serbestlik sayılarının çarpımına eşittir.

$$V_{A \times B} = V_A \cdot V_B = (k_A - 1)(k_B - 1)$$

$V_{A \times B}$ = AxB faktörünün serbestlik derecesi

Faktör grubunun serbestlik derecesi ise her bir faktörün serbestlik derecelerinin toplamına eşittir.

$$V_T = V_A + V_B$$

Faktör grubunun serbestlik derecesi belirlendikten sonra, serbestlik sayısının uygun düştüğü deneme sayısına sahip olan tasarım seçilir. Serbestlik sayısı en fazla, seçilecek olan ortogonal dizinin deneme sayısından bir eksik olabilir. Ortogonal dizinlerin gösterildiği $L_a(b^c)$ standart ifadesinde a deney tasarımında kullanılacak deney sayısını ifade ettiğinden faktör grubunun serbestlik derecesi ve a arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikte verildiği gibi olacaktır.

$$V_T \leq a - 1$$

Örnek olarak 2 seviyeli 3 faktörün olduğu bir deney tasarımı uygulamasında toplam serbestlik derecesi $1+1+1=3$ olacaktır. Bu durumda yapılacak deney sayısı en az 4 olmalıdır.

Buna karşılık gelen ortogonal dizin ise $L_4(2^3)$ ortogonal dizini olacaktır. Ortogonal dizinler seçilirken dikkat edilecek diğer bir nokta ise sütun seviye sayılarıdır.

Örnek olarak 3 seviyeli bir faktör 2 seviyeli bir sütuna atanamaz. Bu yüzden serbestlik dereceleri bulunduktan sonra ortogonal dizinlerin deney sayılarına ve seviye sayılarına dikkat etmek gerekir.

Karışık seviyeli tasarımlar için gerekli görüldüğü durumlarda kullanılan standart ortogonal dizinin sütun seviye sayıları artırılabilir veya azaltılabilir (Altınbilek, 2001).

1.5.5.7. Performans istatistiklerinin belirlenmesi

İlgilenilen problemin geliştirilmesi sırasında birden fazla performans karakteristiği olabilir. Seçilecek olan performans istatistiği performans karakteristiklerinin özelliklerine (hedef değerine ve sürekli veya kesikli oluşu) uygun olarak seçilmelidir. Deneyler yapıldıktan sonra elde edilecek verilerin analizi seçilen performans istatistiklerine göre yapılacaktır. Performans istatistiklerinin hatalı seçilmesi seçilecek faktör seviye kombinasyonunun hatalı belirlenmesine ve analizin başarısız olmasına neden olacaktır. Taguchi tasarımlarında en çok kullanılan performans istatistiği S/N oranıdır. S/N oranı en sağlam tasarım performansını ölçmek için kullanılır. Ancak bu aşamada seçilecek olan S/N oranının kullanılıp kullanılmaması değil, S/N oranının performans karakteristiklerinin hedef değerine ve yapısına göre belirlenen farklı tipleridir.

1.5.5.8. Deneylerin yapılması ve sonuçların kaydedilmesi

Yapılacak deneyler, seçilen ortogonal dizinlerin sütunlarına yerleştirilen faktör kombinasyonlarına göre oluşturulacaktır. Deneylerin yapılış sırası belirlenirken rassallığın sağlanması gerekir. Rassallık, herhangi bir sıra gözetilmeden deneylerin yapılmasıdır. Rassallaştırmalar çeşitli şekillerde gerçekleştirilebilir (Açar, 2001).

- Tamamen rassalaştırma
- Basit tekrar
- Bloklar içinde tamamen rassalaştırma

Tamamen rassalaştırma yönteminde, tüm deneyler ilk olarak seçilmek için eşit şansa sahiptir. İlk olarak bütün deneyler rassal sayılar yardımıyla tamamlanır. Eğer tekrarlama yapılacaksa ilk deneyler bittikten sonra ikinci deneyler tekrar rassal sayılarla belirlenen sıra doğrultusunda yapılır. Basit tekrarda da bütün deneyler ilk deney olarak seçilmek için eşit şansa sahiptir. Tamamen rassallaştırmadan farkı, tekrarlama söz konusu olduğunda seçilen deney için gerekli olan bütün tekrarlar arka arkaya yapılır. Bu yöntem deneylerin hazırlanışı zor, zaman alıcı ve pahalı olduğu durumlarda geçerlidir. Bloklar arasında tamamen rassalaştırma yöntemi ise, sadece bir faktör için deneylerin kurulması ve değiştirilmesi zor veya pahalı olduğunda uygulanmaktadır. Eğer A faktörünün değiştirilmesi zor ise deney iki blokta tasarlanabilir. A₁ faktörünü içeren deneylerin tümü tamamlandıktan sonra, A₂ faktörünü içeren deneyler yapılır (Açar, 2001). Deneyler yapılırken seçilen her

bir deney tasarımının birden fazla sayıda test edilmesi istatistiksel olarak deneyin güvenilirliğini arttıracaktır. Tekrarlamalar yapılarak hata payının azaltılmasının sağlanacağı gibi kontrol edilemeyen faktörlerin deney sonuçları üzerindeki etkisinin azaltılması ve bu etkilerin daha kolay ölçülmesi sağlanır (Açar, 2001).

1.5.5.9. Verilerin analizi

Bu aşamada yapılan deneylerden elde edilen verilerle çeşitli değerlendirme yöntemleri kullanılarak en uygun faktör-seviye kombinasyonu belirlenecektir. En çok kullanılan veri analizleri yöntemleri aşağıda sıralanmıştır(Bayrak, 1996).

- Sütun farkları metodu
- Varyans analizi metodu
- Faktör etkilerinin grafiksel gösterimi metodu

1.5.5.10. Doğrulama deneyinin yapılması

Son aşamada deney seçilen en iyi şartlar altında tekrarlanır. Bu doğrulama deneyleri sonucunda elde edilen değerler beklenen güven aralığının içinde ise bulunan faktör-seviye kombinasyonu en iyi performans karakteristiği değerini veren kombinasyondur ve deney tasarımı amacına ulaşmıştır. Ancak doğrulama deneyi sonuçları belirlenen güven aralığı değerleri içerisinde değilse o zaman yapılan deney tasarımında bir başarısızlık vardır. Bu durumda proses tekrar incelenir ve hatalar tespit edilmeye çalışılır. Hataların bulunması ile deney tasarımı tekrar başlatılarak en iyi faktör-seviye kombinasyonu bulunmaya çalışılır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Nascentes ve Arruda (2003) tarafından yapılan çalışmada Kobalt (II) iyonunun eser miktarının Alevli Atomik Spektroskopide belirlemeden önce ilk adım olarak, zenginleştirme amacıyla bulutlanma noktası ekstraksiyonu kullanılmıştır. Triton X-100 ve sodyum dodesil sülfattan (SDS) oluşan bir miseller sistem karışımının faz ayrılmasını hızlandırması amacıyla HCl ve NaCl çözeltileri kullanılan iki metot rapor edilmiştir. Kobalt sulu ortamda piridil azo bileşikleri (PAN, PAR ve 5-Br- PADAP) ile kompleks yapılmıştır ve faz oluşmasından sonra yüzey aktifçe zengin faz elde edilmiştir. Bulutlanma noktası ekstraksiyonunu etkileyen kimyasal değişkenler incelenmiş, optimize edilmiştir ve farmasötik numunelerde Kobalt (II)'nin iyonunun belirlenmesinde başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Optimum şartlar altında, zenginleştirme sisteminin gözlenebilme sınırı kullanılan HCl ve NaCl çözeltileri için sırasıyla 1,1 ve 1,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak kaydedilmiştir. Önerilen her iki metotta 25- 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ kobalt aralığında lineer kalibrasyon eğrisi göstermiştir. % Geri kazanım, elektrolit olarak NaCl çözeltilerinin ve farklı kobalt (II) iyonu derişimlerinin (40-185 μL^{-1}) kullanıldığı çalışmalarda oldukça iyi (%98-%102) sonuç vermiştir.

Liang Li ve Hung Chen'in (2003) rapor ettiği bir bulutlanma noktası ekstraksiyonu çalışmasında, sekonder etoksilat alkol olan noniyonik yüzey aktif madde Tergitol 15-s-7 kullanılarak sulu çözeltilerden polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH) ekstraksiyonu incelenmiştir. Sodyum sülfat eklenerek yüzey aktif çözeltilinin bulutlanma noktası sıcaklığı azaltılmış ve 22 °C'lik ortam sıcaklığında CPE prosesi kolaylaştırılmıştır. Misel çözeltilerde yüzey aktif madde derişimi azaltılarak yada tuz derişimi artırılarak zenginleştirme faktörünün arttığı gözlenmiştir. %1(m/v) lik yüzey aktif madde çözeltilisine 0,6 M Na₂SO₄ eklenmesi ile 40'dan büyük zenginleştirme faktörü elde edilmiştir. Ayrıca sodyum sülfat eklenmesi Tergitol 15-S-7 misel çözeltilisinin bulutlanma noktası sıcaklığını azaltarak faz ayrılmasını kolaylaştırmıştır.

Çopur vd. (2003) kavrulmuş çinko sülfür konsantresinin sülfürik asit çözeltilerinde çözünürlüğünün optimizasyon şartlarını belirlemek için Taguchi metodunu kullanmışlardır. Optimum şartları; reaksiyon sıcaklığı için:55 °C, katı sıvı oranı: 0,1 g cm⁻³, asit derişimi: %37,26 (kütleece), reaksiyon süresi:50 dk ve karıştırma hızı: 300 rpm olarak belirlemişlerdir. Tahmini çözünme değeri ve gözlemlenen

çözünme değerini birbirine yakın olarak bulmuşlardır. Bu sonuç, çözünme prosesinin değişik parametrelere bağlılık derecesini uygun bir şekilde tanımladığı sonucuna varmışlardır. Bulguların endüstriyel proseslerde oldukça yararlı olacağı kanısına varmışlardır.

Küçük ve Kocakerim (2004) tarafından yeni bir proses olarak mono sodyum penta borat (NaB_5O_8) üretmek için SO_2 ile doyurulmuş su içerisinde uleksitin çözünürlük şartlarını optimize etmek için Taguchi metodunu kullanmışlardır. Deney iki basamak halinde gerçekleştirilmiştir. Birinci basamakta optimum şartları reaksiyon sıcaklığı için: $50\text{ }^\circ\text{C}$, katı sıvı oranı: $0,1\text{ g mL}^{-1}$, reaksiyon süresi: 10 dk , karıştırma hızı: 400 rpm ve partikül boyutu: $725\text{ }\mu\text{m}$ olarak bulmuşlardır. Bu şartlar altında uleksitin yüzde çözünürlüğü $91,98$ olarak bulmuşlardır. Bu optimizasyon sonuçlarına göre sıcaklık ve katı sıvı oranının etkili parametreler olduğuna karar vermişlerdir. İkinci basamakta ise daha yüksek bir uleksit çözünürlüğü elde etmek için daha yüksek sıcaklıkta ve daha yüksek katı sıvı oranında bir deney daha dizayn etmişler. Bu dizayn ile elde edilen optimum sonuçlarla ise $\%100$ uleksit çözünürlüğü sağlamışlardır.

Zhu vd. (2005) tarafından sunulan çalışmada, krom türlerinin belirlenmesi için elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi (ETAAS) ve bulutlanma noktası ekstraksiyonunu (CPE) temel alan yeni bir metot rapor edilmiştir. Dibromofenol florone (BR-PF) ile Krom(VI) iyonun kompleks oluşturması sağlanmış. Bu komplekse, yüzey aktif madde Triton X-100'un bulutlanma noktasından daha yüksek bir sıcaklıkta bulutlanma noktası ekstraksiyonu uygulanmıştır. Krom (VI)'nın kompleksi yüzey aktif maddece zengin faza çekilirken Krom(III) ise sulu fazda kalmaktadır. Metal kompleks oluşumu ve onların kimyasal kararlılıkları bulutlanma noktası ekstraksiyonu için iki önemli faktördür. pH ise metal kompleks oluşumu ve daha sonraki ekstraksiyon için önemli bir rol oynar. Zayıf asidik çözeltide Krom (VI) iyonları, CrO_4^{2-} ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ formunda bulunur. Bu durum analit Krom (VI) iyonlarının ve kompleks yapıcı reaktif Br-PF arasındaki kompleks reaksiyonu için oldukça faydalıdır. Yapılan çalışmalar sonucunda Cr(VI) –Br-PF kompleksinin pH:2,5- 8 aralığında oldukça kararlı olduğu ve böylece yüzey aktif maddece zengin faza kolayca ekstrakte edildiği görülmüştür. Fakat çözeltinin pH>8 olduğu durumlarda Cr(VI)- Br-PF kompleksinin bozunması nedeniyle analit sinyalinin düştüğü görülmüştür. Cr(III) iyonu ve Br-PF arasında bir kompleks reaksiyonu gerçekleşmediği için Cr(III) iyonu çalışılan tüm pH'larda sulu fazda kalmaktadır. Krom(VI) iyonu içeren yüzey aktif maddece zengin faz

ETAAS ile analiz edilmiş Krom(III) iyonu ise direk olarak ETAAS ile tayin edilen toplam kromdan çıkarılarak bulunmuştur. CPE'yi etkileyen; pH, Br-PF ve Triton X-100 derişimleri, denge sıcaklığı ve zaman sistematik olarak incelenmiştir. Optimum şartlar altında Krom(VI) iyonu için tayin sınırı $0,01\mu\text{g/L}$ ve bağıl standart sapması ise %2,6 olarak bulunmuştur. Önerilen metot krom türlemesi için farklı su numunelerine uygulanmış ve %98,9-105,3 aralığında geri kazanım elde edilmiştir. Metodun kesinliği sertifikalı referans su örnekleriyle belirlenmiş ve sertifika değerleri ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Coelho ve Arruda (2005) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile kadmiyum metali belirlemesi için bir zenginleştirme metodu olarak elektrolit varlığında bir misel ortam faz ayrılması rapor edilmiştir. Kadmiyum, asidik ortamda ($0,32 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$) amonyum O,O-dietilditiyofosfat (DDTP) kompleks yapılarak, yüzey aktif madde olarak da Triton X-114 kullanılarak yüzey aktif maddece zengin fazın santrfüjlenmesinden sonra küçük bir hacim ($20\mu\text{L}$) içerisine ekstrakte edilmiştir. Bulutlanma noktası ekstraksiyonunu etkileyen; kompleks yapma zamanı (0-20 dk), Triton X-114 derişimi (0,043-0,87 %m/v), kompleks yapıcı reaktif derişimi ($0,01\text{-}0,1 \text{ mol L}^{-1}$) gibi kimyasal değişkenler incelenmiştir. Bulutlanma noktasına oda sıcaklığında ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) NaCl varlığında ulaşılmıştır. Elektrolit derişimi (0,5- 5 %m/v) incelenmiştir. Optimum şartlar altında % 0,043 m/v Triton X-114 ve %1 (m/v) elektrolit varlığında numune çözeltilisinden 8 mL kullanılmıştır. Bu metot ile kadmiyum için gözlenebilme ve tayin sınırı sırasıyla $0,9\mu\text{g L}^{-1}$ ve $2,9\mu\text{g L}^{-1}$ olarak, lineer kalibrasyon aralığı ise $3\text{-}400\mu\text{g L}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Önerilen metot; fizyolojik çözeltilerde (%0,9 (m/v) NaCl içeren), mineralli sularda, göl suyunda ve sigara numunelerinde Kadmiyum belirlemesi için uygulanmıştır.

Lemos vd. (2007) tarafından yapılan çalışmada, bulutlanma noktası ekstraksiyonu Atomik Absorpsiyon Spektrometresiyle Kobalt ve Nikel metali derişimlerinin belirlenmesi öncesinde zenginleştirme metodu olarak uygulanmıştır. Metaller, yüzey aktif madde Triton X-114 ortamında 2-(2'-(6-metilbenzotiazol))-4-bromofenol (Me-BTAbR) ile reaksiyon vermektedir. Faz ayrılmasından sonra yüzey aktif maddece zengin faz asitlendirilmiş metanol çözeltilisi seyreltilerek, Kobalt ve Nikel metalleri miktarı AAS ile belirlenmiştir. Önerilen metot ile kobalt ve nikel metallerinin belirlenmesi için gözlenebilme sınırı sırasıyla $0,9$ ve $1,1 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Metot, su numunelerinde metal belirlenmesi için

uygulanmıştır. Metodun validasyonu, sertifikalı referans biyolojik materyal ile test edilmiştir.

Manzoori vd. (2007) tarafından yapılan çalışmada, ultra eser miktarda gümüş derişiminin Elektrotermal Atomik Absorpsiyon (ETAAS) spektrometresiyle belirlenmesi öncesinde zenginleştirme yöntemi olarak ligand kullanılmadan bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodolojisi geliştirilmiştir. Metod, şelat reaktifi ilave edilmeden noniyonik yüzey aktif madde polietilenglikolmono-p-nonfenileter(PONPE 7.5) kullanılarak pH:9'da gümüş ekstraksiyonu üzerine kurulmuştur. PONPE 7.5, $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{7,5}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_9\text{H}_{19}$ molekül formülünde olan bir polioksietilen noniyonik yüzey aktif maddedir. Uygun şartlar altında PONPE 7.5 polioksietilen grupları vasıtasıyla Ag^+ iyonları ile kompleks yaparak yüzey aktif maddece zengin faza ekstrakte edilebilmektedir. CPE verimini ve ETAAS sinyalinin etkileyen pek çok değişken incelenmiş ve optimize edilmiştir. Metod, 15 mL numune çözeltisinin 60 zenginleştirme faktörüne kadar zenginleştirilmesine olanak sağlamaktadır. Önerilen zenginleştirme yöntemi kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafiği 0,9991 korelasyon katsayısı ile 5-100 ng L⁻¹ aralığında lineer olduğu bulunmuştur. Optimum şartlar altında gözlenebilme sınırı 1,2 ngL⁻¹ olarak belirlenmiştir. Derişimi 30 ngL⁻¹ olan gümüş çözeltilerinde 8 tekrarlı çalışma ile bağıl standart sapma (RSD) %4,2 bulunmuştur. Önerilen metod, su numunelerinde ultra eser miktarda gümüş derişiminin belirlenmesinde başarı ile uygulanmıştır.

Fathi ve Yaftian (2009) tarafından sunulan çalışmada, su numunelerinde Cu eser miktarının Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile belirlenmesi öncesinde zenginleştirme yöntemi olarak, lipofilik schiff bazı N,N'- bis(2-hidroksiasetofenon)-1,2-propandiimin (L) kullanılarak bulutlanma noktası ekstraksiyonu rapor edilmiştir. Önerilen metod, noniyonik yüzey aktif madde tarafından oluşturulan miseller faz içerisinde Cu(II)/L kompleksinin çözünmesini temel almıştır. Kompleksler oluştuktan sonra bulutlanma noktası sıcaklığı üzerinde yüzey aktif maddece zengin faza ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon verimini etkileyen; sulu çözeltinin pH'sı, Schiff bazı derişimi, yüzey aktif madde miktarı, inkubasyon sıcaklığı ve zaman gibi parametreler incelenmiştir. Optimum deney şartları altında, kalibrasyon grafiği 1- 1300 ng mL⁻¹ aralığında lineer bulunmuştur. Gözlenebilme sınırı 0,06 ng mL⁻¹ olarak bulunmuştur. Önerilen metod çeşitli su numunelerine başarıyla uygulanmıştır.

Kedari vd. (2009) Amerisyum (III)'un noniyonik polietilen glikol eter (Tergitol 15-S-9) ve anyonik dodesil sülfat (SDS) yüzey aktif maddeleri kullanılarak nitrik asit çözeltisinden geri kazanımını incelemiştir. Yüzey aktif misellerin ayrılması için küçük molekül ağırlıklı polietersülfon membranlar (3, 5 ve 10 kDa) banyoda hücre ultra filtrasyon ünitesinde kullanılmıştır. Am(III) iyonlarının uzaklaştırılması verimi üzerine, membran etkisi, yüzey aktif madde derişimi, organik ligand (2-etilhekzil fosforik asit mono-2- etilhekzil ester (H_2A_2)) ve metal iyonları derişimi gibi besleme çözeltisi şartları ve süzme akısı çalışılmıştır. 10^{-3} mM dan düşük Am(III) içeren ($pH > 2$) sulu fazda SDS'nin çok düşük derişimlerinin (kritik misel derişimi altında) varlığında bile Am(III)'un %100'e yakını uzaklaştırılmıştır.

Ghambarian vd. (2009) tarafından gerçekleştirilen çalışmada biyolojik ve çevresel numunelerde Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresiyle (ETAAS) Se(IV) iyonu belirlenmesi öncesinde uygulanan bulutlanma noktası ekstraksiyonun parametrelerini optimize etmek için Taguchi Ortogonal dizinin kullanılmıştır. Bu çalışma literatürde, Taguchi Ortogonal dizini ve bulutlanma noktası ekstraksiyonun kombine edildiği ilk ve tek çalışmadır. Selenyum, asidik ortamda ($pH: 2$) o-fenildiamin ile reaksiyonu sonucunda piazoselenol formunda bulunur. Yüzey aktif madde olarak Triton X-114 kullanılarak, santrifüjlendikten sonra yüzey aktif maddece zengin fazın küçük hacmi ($30 \mu L$) içerisine piazoselenol ekstrakte edilmiştir. Se(IV) iyonu ekstraksiyon verimi üzerine yüzey aktif madde derişimi, pH, iyonik şiddet, denge zamanı ve sıcaklık olmak üzere 5 değişken faktör seçilmiştir. Her bir faktör için 4 seviye çalışılmış ve optimize edilmiştir. İstatistik verilerin sonuçlarına göre, ekstraksiyon verimi üzerine en fazla katkıda bulunan faktörler; iyonik şiddet, pH ve yüzey aktif madde oranıdır. ANOVA sonuçlarının değerlendirilmesi ile elde edilen ekstraksiyon için optimum şartlar; pH:6, sıcaklık: $50 \text{ }^\circ C$, zaman: 7 dk, Triton X-114 derişimi: 0,3 (m/v) dir. Önerilen metot, $0,09 \text{ ng mL}^{-1}$ gözlenebilir sınıra olanak tanımıştır. $0,6-1,0 \text{ ng mL}^{-1}$ ve $1,0$ ve $80,0 \text{ ng mL}^{-1}$ aralığında iki lineer kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. RSD değeri %3,6 olarak ve zenginleştirme faktörü olarak 63,5 elde edilmiştir. Metot, su ve biyolojik matrisli örneklerde yüksek ekstraksiyon verimi sağlamıştır.

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile yapılan çalışmalardan bir kısmı izelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Metal analizleri için bulutlanma ekstraksiyonu uygulamaları

İyon	Reaktif	Yüze aktif madde	Yüze aktif maddece zengin faz seyreltme ajamı	Belirleme sistemi	Tayin sınırı	Zenginleştirme faktörü	Matriks	Referans
Cd	DDTC	Triton X-114	-	GFAAS	2 ngmL^{-1}	51,6 ^c	Deniz suyu	Yuan vd.,2004
Cd	PMBP	Triton X-100	0,1 M HNO ₃ ile 300 µL metanol	FAAS	$0,64 \text{ ngmL}^{-1}$	23 ^a	Su örnekleri	Liang vd., 2005
Co	PAN	Triton X-114	20 µL CCl ₄	TLS	$0,03 \text{ ngmL}^{-1}$	470 ^b	Su örnekleri	Shemirani veShokoufi, 2006
Co	-	PONPE 7.5	0,8 M HNO ₃ ile 75 µL metanol	STPF-GFAAS	10 ngmL^{-1}	15 ^d	İçme suları	Gilvd, 2008
Cu	Me-BTABr	Triton X-114	1 M HNO ₃ ile 200 µL metanol	FAAS	$1,08 \text{ ngmL}^{-1}$	17 ^b	İçme suları	Lemos vd., 2006
Cu	Kupron	Triton X-114	0,1 M HNO ₃ ile 800 µL metanol	FAAS	$0,04 \text{ ngmL}^{-1}$	88 ^c	Deniz ve nehir suyu	Goudarzi, 2007
Pb	5-Br-PADAP	Triton X-114	0,1 M HNO ₃ ile 0,15 mLmetanol	GFAAS	$0,08 \text{ ngmL}^{-1}$	50 ^a	Su örnekleri	Chen vd., 2005
Pb	-	PONPE 7.5	400 µL asetonitril	İndirek UV ile CZE	$11,4 \text{ ngmL}^{-1}$	25 ^c	İnsan tükürüğü	Luconi vd., 2006
Ni	5-Br-PADAP	Triton X-100	%1'lik HNO ₃ ile 300 µL metanol	FAAS	$0,2 \text{ ngmL}^{-1}$	74 ^b	Yağ rafine örneklerinden tuz atıkları	Bezerra vd., 2004
Ni	PMBP	Triton X-100	0,1 M HNO ₃ ile 300 µL metanol	GFAAS	$0,12 \text{ ngmL}^{-1}$	27 ^a	Su örnekleri	Sun vd., 2006

CZE; kapilerzoneelektroforez, STPF; stabilize sıcaklık platformlu fırın, TLS; termal lens spektrometri

^aZenginleştirme yapılmış numunenin analitik sinyal değerinin zenginleştirme yapılmamış numune analitik sinyal değerine oranı olarak hesaplanmıştır.

^bZenginleştirmeden sonraki kalibrasyon eğiminin zenginleştirme yapılmamış kalibrasyon eğimine bölümü olarak hesaplanmıştır.

^cYüze aktif maddece zengin fazda bulunan analitderişimine başlangıç çözeltisindekine oranı olarak hesaplanmıştır.

^dTanımlama bulunmamaktadır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. DeneYlerde Kullanılan Cihazlar

3.1.1. AAS (Atomik Absorpsiyon Spektrometresi)

GBC Avanta Sigma 906 Model Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi kullanılmıştır. İncelenen metaller için çalışma koşulları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. AAS Cihazındaki Analizler İçin Çalışma Koşulları

AAS Çalışma Koşulları	Cu	Cd	Pb	Co	Ni
Dalga Boyu (nm)	324.8	228.8	217	240.7	232.0
Lamba Akımı(mA)	5.0	4.0	5	6	5.0
Bant Genişliği(nm)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Işık Kaynağı	Oyuk Katot	Oyuk Katot	Oyuk Katot	Oyuk Katot	Oyuk Katot
Yakıt Tipi	Hava-Asetilen	Hava-Asetilen	Hava-Asetilen	Hava-Asetilen	Hava-Asetilen
Hava/Yakıt Oranı(L/min)	12/2	12/2	12/2	12/2	12/2

3.1.2. pH metre

DeneYlerde çözeltinin pH’sını ayarlamak için WTW marka 720 model pH metre kullanılmıştır.

3.1.3. Sabit Sıcaklık Su Banyosu

Çalışmalarda miseller sistemin oluşması için gerekli sıcaklık Nüve marka BM 402 model sabit sıcaklık su banyosu kullanılarak sağlanmışır.

3.2. DeneYlerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

DeneYlerde kullanılan kimyasal maddelerin tümü analitik saflıktadır ve kullanılan kimyasal maddeler ve sağlandığı firma detaylı olarak Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. DeneYlerde kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal maddenin adı	Firma
Tergitol 15-s-7	Sigma-Aldrich
Tergitol 15-s-9	Sigma-Aldrich
İsonitrosoacetophenone2-aminobenzoylhydrazone (H ₂ L)	Sentezlendi
4-(2-pyridylazo)-resorcinol (PAR)	Fluka
2-Mercaptobenzothiazole (2-MBT)	Sigma-Aldrich
Sodyum Dietilditiyokarbamat (NaDDTC)	Riedel-de Haën
α -benzil dioksim (BDO)	Sigma -Aldrich
Cu standart çözeltisi (1000 ppm)	Merck
Cd standart çözeltisi (1000 ppm)	Merck
Pb standart çözeltisi (1000 ppm)	Merck
Co standart çözeltisi (1000 ppm)	Merck
Ni standart çözeltisi (1000 ppm)	Merck
HCl (%37)	Merck
HNO ₃ (%65)	Merck
H ₂ SO ₄ (%95-97)	Merck
NaOH	Riedel-de Haën
Na ₂ SO ₄	Merck
DMSO	Merck
CH ₃ OH	Merck
C ₂ H ₅ OH	Riedel-de Haën
KCl	Merck
MgCl ₂ .6H ₂ O	Merck

3.2.1. Yüzey Aktif Maddeler

Tergitol 15-s-X (X=7,9) ticari non iyonik yüzey aktif maddedir. Tergitol 15-s-X, sekonder alkol etoksilatlar ile 11–15 karbon atomlu bir zincirin çeşitli pozisyonlarına yerleşmiş alkol gruplarının karışımıdır ve ortalama etilen oksit sayısı 7,3 ve 8,9 dür. Bu yüzey aktif maddeler kolayca biyodegrede edilebilirler ve çevre dostudurlar. Suda ve pek çok klorlu çözücü ve organik çözücüde çözünürler. Ayrıca seyreltik asit, baz ve tuzların varlığında kimyasal olarak kararlıdır. Anyonik, katyonik ve diğer non iyonik yüzey aktif maddelerle bir arada bulunabilir. Çizelge 3.3’de Tergitol 15-s-X in bazı karakteristikleri verilmiştir.

Çizelge 3.3. Tergitol 15-s-X in bazı karakteristikleri

Yüzey aktif madde	Molekül formülü	MA(g/mol)	CMC(mg/L)
Tergitol 15-S-7	$C_{11-15}H_{23-31}O(CH_2CH_2O)_{7,3}H$	515	32 ^a
Tergitol 15-S-9	$C_{11-15}H_{23-31}O(CH_2CH_2O)_{8,9}H$	584	45 ^a

^a: %1 lik sulu çözeltide ölçülen değer

CMC: Kritik misel derişimi

Tergitol 15-s-7; boyalarda, kaplamalarda, temizlik maddelerinde, kimyasal tarım ürünlerinde, selüloz, kâğıt, tekstil ve petrol alanlarında kullanılmaktadır. Islaticılık özelliği oldukça iyidir ve kokusu hafiftir.

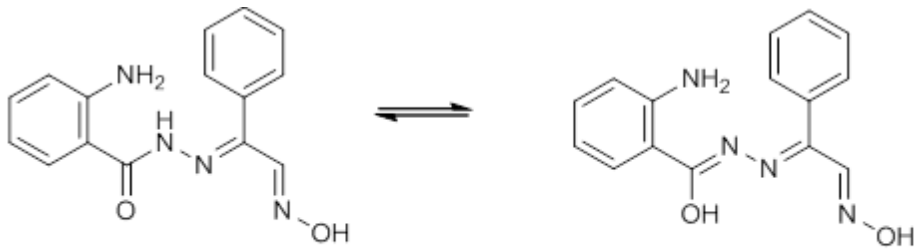
Tergitol 15-s-9; boyalarda, kaplamalarda, temizlik maddelerinde, kimyasal tarım ürünlerinde, selüloz, kâğıt, tekstil ve petrol alanlarında kullanılmaktadır. Kuvvetli bir deterjandır, oldukça iyi çözünür ve ıslaticılık özelliği oldukça iyidir. Ayrıca kokusu hafiftir ve kolayca biyodegrede edilebilir.

3.2.2. Kompleks Yapıcı Maddeler

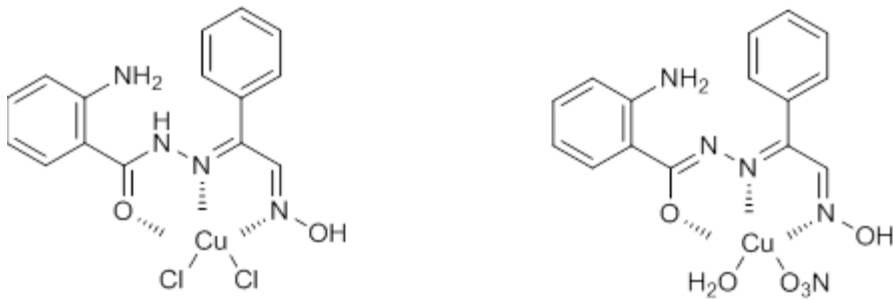
3.2.2.1. İsonitroasetofenon 2- aminobenzoilhidrazon ligandı

Çalışmamızda; isonitroasetofenon 2- aminobenzoilhidrazon ligandı, Cu(II) iyonun zenginleştirilmesi için kullanılmıştır. İsonitroasetofenon 2- aminobenzoilhidrazon

ligandına, Cu(II) iyonuna karşı affinitesinin yüksek olduğu belirlenen çalışmadan esinlenerek karar verilmiştir (Güp ve Giziroğlu, 2006). Hidrazon oksim (H_2L) ligandı olan isonitroasetofenon 2- aminobenzoilhidrazon ligandının mono ve dinükleer komplekslerinin sentezi, spektroskopik özellikleri ve ligandın ekstraksiyon yeteneği araştırılan çalışmanın sıvı- sıvı ekstraksiyonu sonucuna göre, seçilen geçiş metalleri arasında (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} ve Mn^{2+}) hidrazon oksim (H_2L) ligandının Cu(II) iyonlarına karşı güçlü bir affinitesi var iken araştırılan diğer geçiş metalleri için zayıf bir affiniteye sahip olduğu belirlenmiştir (Güp ve Giziroğlu, 2006).



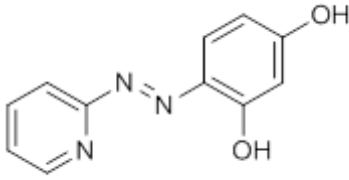
Şekil 3.1. H_2L kompleksinin taotemerik formu



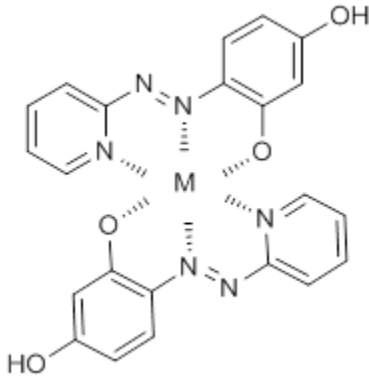
Şekil 3.2. Monomerik Cu kompleksleri için önerilen yapılar

3.2.2.2. 4-(2-piridinazo)-resorsinol (PAR)

4-(2-piridinazo)-resorsinol (PAR), bir üç dişli ligand olarak davranan piridinazo bileşigidir. Metal iyonlarıyla; piridinazın azot atomu, azo- azot atomu ve o- hidroksil grupları vasıtasıyla kompleks yapar. Metal- ligand stokiometrisi 1:2 dir. PAR; Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının Triton X-114 ile bulutlanma noktası ekstraksiyonu çalışmasında kullanılmış ve simultane bir şekilde geri kazanım sağlanmıştır. En düşük LOD değeri Cd(II) iyonları için $1 \mu\text{gL}^{-1}$ elde edilmiştir (Silva vd. 2009). Bu çalışmalar ışığı doğrultusunda Cd(II) iyonlarının bulutlanma noktası ile ekstraksiyonunda PAR kullanılmasına karar verilmiştir.



Şekil 3.3. ligand PAR

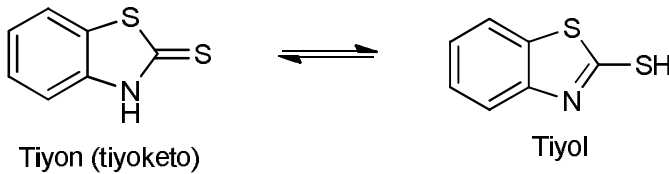


Şekil 3.4. Metal-PAR kompleksi

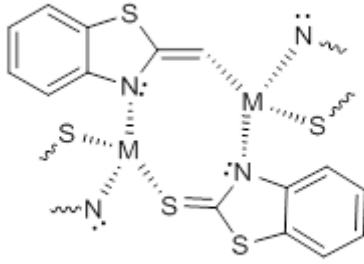
3.2.2.3. 2-Mercaptobenzotiazol(2-MBT)

2-mercaptobenzotiazol ligandı Pb(II) iyonlarının zenginleştirilmesi amacıyla kullanılmıştır. Bu ligandın, endüstride ve tıpta analitik reaktif olarak uzun zamandan beri kullanıldığı bilinmektedir. Bazı metal iyonlarıyla bu ligandın oluşturduğu kompleks yapılar, çeşitli fiziksel teknikler kullanılarak araştırılmıştır. Analitik sonuçlar, bilinen (özel) bir iyonun komplekslerinde belirli bir geometriyi benimsediğini varsayarak, bu ligandın iki dişli davrandığını öne sürer (Khullaran ve Agarwalac, 1975). Kompleks oluşumundan önce ligand aşağıda gösterildiği gibi hem tiyon (tiyoketo) hem de tiyol formunda bulunabilir. Bunun yanı sıra bu makalede; çözelti ortamında bu ligand belli bir yapıdan (tiyon ya da tiyol) ziyade daha çok taotomerik (her iki yapının bir arada olduğu) yapıda olduğu kabul edilmiştir (Khullaran ve Agarwalac, 1975).

Ligandın tiyokarbonil kükürt atomu ve azot atomu olmak üzere yalnızca iki bağlanma bölgesi bulunduğu aşikârdır. Diğer taraftan halka içerisindeki kükürt atomu üzerindeki elektron çiftinin halka ile aromatik rezonansa girmesi nedeniyle bu kükürt atomunun oldukça düşük koordinasyon yapma yeteneğine sahip bulunduğu beklenmelidir. Bu sebeple halka içerisindeki bu kükürt atomunun metal iyonlarına koordine kovalent bağ ile bağlanamayacağı varsayılmıştır. Ligand molekülü üzerinde geride sadece olası iki bağlanma bölgesinin kaldığı için; ligand bazı komplekslerde tek bazı komplekslerde ise iki dişli davranabilir. (Khullaran ve Agarwalac, 1975).



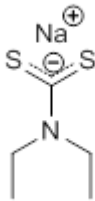
Şekil 3.5. 2-MBT ligandı bağlanma bölgeleri



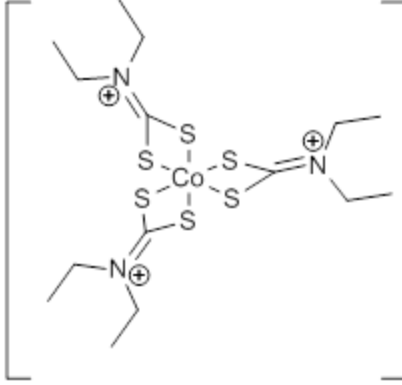
Şekil 3.6. M(MBT)₂ kompleks yapısı

3.2.2.4. Sodyum Dietilditiyokarbamat (NaDDTC)

Co(II) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi çalışmasında Sodyum dietilditiyokarbamat (NaDDTC) kullanılmasına karar verilmiştir. NaDDTC metallerin belirlenmesinde kompleks yapıcı ligand olarak kullanılır. Fakat DDTC'nin kompleksleri suda çözünmez bu nedenle bir solvent ekstraksiyon basamağı gerektirir. Genel olarak organik solvent olarak karbon tetraklorür ya da kloroform kullanılır (Kompany-Zareh vd, 1999). Bu solventler ise bilindiği üzere toksik, çevre kirliliğine neden olucu ve kanserojen olarak sınıflandırılmaktadır. Ayrıca Co- DDTC oldukça kararlı ve suda çözünmeyen bir kompleks olduğu için metal iyonlarının birlikte çöktürülmesi yönteminde kollektör olarak kullanıldığı çalışmalar da mevcuttur.



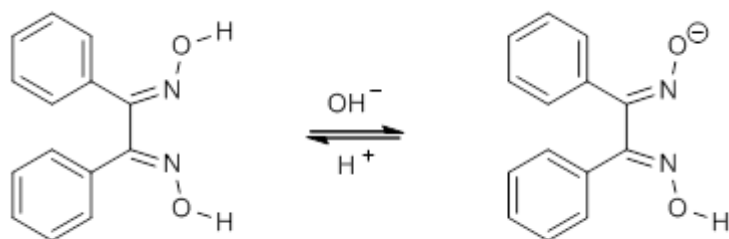
Şekil 3.7. NaDDTC yapısı



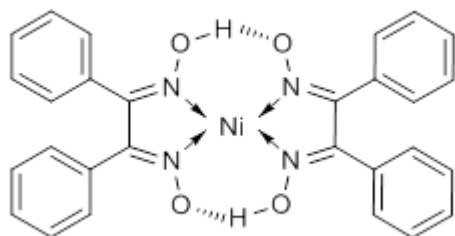
Şekil 3.8. Co(II) dietilditiyokarbamat kompleksi

3.2.2.5. α -benzil dioksim (BDO)

Kromojenik reaktiflerin duyarlılık, seçicilik ve hız bakımından kendine özgü avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Oksim bileşikleri, $-C(=NOH)-$ grupları içermelerinden ve bu grupların da nikel ile seçici olarak tepkimeye girmesinden dolayı nikelin belirlenmesinde çok yaygın olarak kullanılan reaktiflerdendir (Ghaedi, 2007). Oksim bileşikleri arasında özellikle dimetil glioksim ve α -benzil dioksim reaktifleri oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. α -benzil dioksim (L) reaktifi Ni(II) iyonu ile stokiometrik olarak 1:2 oranında tepkimeye girmektedir (Ghaedi, 2007). α -benzil dioksim ligandı Ni(II) iyonlarının zenginleştirilmesi çalışmasında kullanılmıştır. Ni(II) α -benzil dioksim Ni(BDO)₂ bileşiğinin yapısı aşağıdaki gibidir:



Şekil 3.9. BDO ligand yapıları



Şekil 3.10. Ni(BDO)₂ yapısı

3.3. Deneylerde Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanması

Tüm çözeltilerin hazırlanmasında ve seyreltme işlemlerinde ultra saf su (18.2MΩcm) kullanıldı.

3.3.1. Stok Ligand Çözeltilerinin Hazırlanması

3.3.1.1. İsonitroasetofenon 2- aminobenzoilhidrazon stok çözeltisi, 50 mmol/L

Cu(II) iyonlarının zenginleştirilmesinde kullanılan isonitroasetofenon 2-aminobenzoilhidrazon ligandından 3,6250 g alınarak DMSO'da çözüldü ve hacmi yine DMSO kullanılarak 250 mL'ye tamamlandı.

3.3.1.2. 4-(2-piridinazo)-resorsinol (PAR) stok çözeltisi, 100 mmol/L

Cd(II) iyonlarının zenginleştirilmesinde kullanılan 4-(2-piridinazo)-resorsinol (PAR) ligandından 5,3802 g alınarak 0,25 M NaOH çözeltisi içinde çözüldü ve hacmi yine 0,25 M NaOH çözeltisi ile 250 mL'ye tamamlandı.

3.3.1.3. 2-mercaptobenzotiazol (MBT) stok çözeltisi, 100 mmol/L

Pb(II) iyonlarının zenginleştirilmesi amacıyla kullanılan 2-mercaptobenzotiazol (MBT) ligandından 4,1813 g alınarak etil alkolda (%95) çözüldü ve hacmi yine etil alkol kullanılarak 250 mL'ye tamamlandı.

3.3.1.4. Sodyum dietilditiyokarbamat (NaDDTC) stok çözeltisi, 100 mmol/L

Co(II) iyonlarının zenginleştirilmesi amacıyla kullanılan sodyum dietilditiyokarbamat (NaDDTC) ligandından 5,6333 g alınarak saf suda çözüldü ve hacmi saf su ile 250 mL'ye tamamlandı.

3.3.1.5. α -benzil dioksim (BDO) stok çözeltisi, 100 mmol/L

Ni(II) iyonlarının zenginleştirilmesi amacıyla kullanılan α -benzil dioksim (BDO) ligandından 6,0000 g alınarak 0,05 M NaOH çözeltisinde çözüldü ve hacmi yine 0,05 M NaOH çözeltisi ile 250 mL'ye tamamlandı.

3.3.2. Yüzeysel Aktif Madde Stok Çözeltilerinin Hazırlanması

3.3.2.1. Tergitol 15-s-7 stok çözeltisi, %10'luk (m/v)

10 g Tergitol 15-s-7 yüzeysel aktif maddesinden alınarak hacmi saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

3.3.2.2. Tergitol 15-s-9 stok çözeltisi, %10'luk (m/v)

10 g Tergitol 15-s-9 yüzeysel aktif maddesinden alınarak hacmi saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

3.3.3. Metal Çözeltilerinin Hazırlanması

3.3.3.1. Bakır (II) çözeltisi, 100 μ g/mL

1000 μ g/mL'lik Bakır (II) stok çözeltisinden 10 mL alınarak saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

3.3.3.2. Kadmiyum (II) çözeltisi, 100 μ g/mL

1000 μ g/mL'lik Kadmiyum (II) stok çözeltisinden 10 mL alınarak saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

3.3.3.3. Kurşun (II) çözeltisi, 100 μ g/mL

1000 μ g/mL'lik Kurşun (II) stok çözeltisinden 10 mL alınarak saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

3.3.3.4. Kobalt (II) çözeltisi, 100 µg/mL

1000 µg/mL'lik Kobalt (II) stok çözeltisinden 10 mL alınarak saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

3.3.3.5. Nikel (II) çözeltisi, 100 µg/mL

1000 µg/mL'lik Nikel (II) stok çözeltisinden 10 mL alınarak saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

3.3.3.6. K(I) çözeltisi, 50.0 mg/mL

9,5513 g KCl saf suda çözüldü ve saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

3.3.3.7. Mg(II) çözeltisi, 10.0 mg/mL

8,4583 g MgCl₂.6H₂O saf suda çözüldü ve saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

3.3.4. Asit ve Baz Çözeltilerinin Hazırlanması**3.3.4.1. Sodyum hidroksit çözeltisi, 0,0500 M**

0,5000 g NaOH saf suda çözüldü ve saf su ile 250 mL'ye tamamlandı.

3.3.4.2. Sodyum hidroksit çözeltisi, 0,250 M

2,5000 g NaOH saf suda çözüldü ve saf su ile 250 mL'ye tamamlandı.

3.3.4.3. Sodyum hidroksit çözeltisi, 2.00 M

20,0000 g NaOH saf suda çözüldü ve saf su ile 250 mL'ye tamamlandı.

3.3.4.4. Hidroklorik asit çözeltisi, 2.00 M

Derişik HCl (% 37, d=1,19 g/mL) çözeltisinden 31,1 mL alınarak saf su ile 250 mL'ye tamamlandı

3.3.4.5. Metanol içerisinde HNO₃ çözeltisi, 1 M

Derişik HNO₃ (% 65, d=1,41 g/mL) çözeltisinden 17,2 mL alınarak metanol (%78) ile 250 mL'ye tamamlandı.

3.4. Paket Program

Deneysel tasarım çalışmaları, Minitab 14 paket programı kullanılarak analiz edildi ve değerlendirildi.

3.5. Deneysel Çalışma

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile Tergitol 15-s-7 ve Tergitol 15-s-9 yüzey aktif maddeleri kullanılarak Cu(II), Cd (II), Pb(II), Co(II) ve Ni(II) iyonları zenginleştirilmedi. Zenginleştirmenin % geri kazanımı üzerine; pH, ligand miktarı, yüzey aktif madde miktarı, tuz miktarı, çözelti hacmi ve zaman olarak 6 parametrenin 5 seviyesinin (farklı değerlerini) etkisi incelendi. Çalışmamıza uygun olarak Taguchi tasarımından L₂₅(5⁶) ortogonal dizini seçildi. Soruna uygun ortogonal dizin seçildikten sonra, parametreler arasında herhangi bir etkileşim olmadığı kabul edilerek bütün parametreler herhangi bir sütuna atandı. L₂₅ ortogonal dizininde Çizelge 3.4'de görüldüğü gibi 25 deney bulunur ve bu dizindeki 1,2,3,4 ve 5 rakamları herbir parametrenin seviyelerini yani farklı değerlerini simgeler. L₂₅ ortogonal dizinindeki deneyler herhangi bir sıra takip etmeden rasgeleleştirilerek yapıldı. Çalışılan her bir metal çözeltisine ilk olarak Bölüm 3.5.1., Bölüm 3.5.2., Bölüm 3.5.3., Bölüm 3.5.4., Bölüm 3.5.5 de belirlenen ligandların miktarı ve gerekli yüzey aktif madde miktarı eklenmesinden sonra tuz ilavesi yapılmıştır. Ardından 2 mol/L HCl ve 2 mol/L NaOH kullanılarak pH metre yardımıyla pH ayarlamaları yapılmış ve sabit sıcaklık su banyosuna yerleştirilmiştir. Tergitol 15-s-7 ile çalışılırken su banyosunun sıcaklığı 50 °C' ye, Tergitol 15-s-9 ile çalışırken ise 60 °C'ye ayarlanmıştır. Tergitol 15-s-7 ve

Tergitol 15-s-9 da yüzey aktif maddece yoğun faz üstte kaldı. Bir pipet yardımıyla alttaki su fazı çekilerek faz ayrılması gerçekleştirildi. 1 mol/L HNO₃'lü metanol ile seyreltilerek Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile metal tayinleri yapılmıştır.

Deneyle 2'şer tekrarlı olarak yapıldı ve sonuçlarından ortalama % geri kazanım hesaplandı. Performans karakteristiklerinin ölçülmesinde ve değerlendirilmesinde kullanılan ölçüt, ölçülmek istenen sinyalin (S), gürültü faktörüne (N) oranıdır. Sinyal değeri sistemin verdiği ve ölçülmek istenen gerçek değeri, gürültü faktörü ise ölçülen değer içerisindeki istenmeyen faktörlerin payını temsil etmektedir. Dene sonuçlarından elde edilen veriler ortalamalarına göre ve S/N oranlarına göre varyans analizi metodu ve faktör etkilerinin grafiksel gösterimi metodu ile analiz edildi ve optimum değerler bulundu. Elde edilen optimum şartlarda metal iyonları için kalibrasyon grafiği çizildi ve gözlenebilir sınırları hesaplandı. Ayrıca sertifikalı standart madde kullanılarak yöntemin doğruluğu araştırıldı. Geliştirilen yöntem doğal örneklere uygulanarak çalışılan metallerin tayinleri yapılmaya çalışıldı.

Çalışmamızda kullandığımız yüzey aktif madde değişimleri, tuz değişimleri ve çalışma zamanları çalışılan tüm metal iyonları için aynı değerlerde alınmıştır.

Tergitol 15-s-7 ve Tergitol 15-s-9'un seviyelerine karar verirken çözelti hacmiyle orantılı olarak üretici firmanın verdiği kritik miseller değişimi dikkate alındı. Ayrıca yüzey aktif madde değişiminin arttırılması; bulutlanma noktası ekstraksiyonunda, analitin fazlaca bulunduğu yüzey aktif maddece zengin fazın hacminin artmasına neden olur. Bu ise son hacmin artışına dolayısıyla zenginleştirme faktörünün düşmesine neden olacağı düşünülerek Tergitol 15-s-7 ve Tergitol 15-s-9'un seviyelerine karar verildi. Tergitol 15-s-7 için kritik miseller değişimi(CMC) 32 ppm Tergitol 15-s-9 için 45 ppm dir. Tergitol 15-s-7 için 0,50; 0,55; 0,60; 0,65; 0,70 (%w/v) seçildi. Tergitol 15-s-9'un kritik miseller değişiminin daha yüksek olması nedeniyle 0,80; 0,85; 0,90; 0,95 ve 1,00 (%w/v) seçildi.

Tergitol 15-s-7 ve Tergitol 15-s-9 gibi non iyonik yüzey aktif maddelerin bulutlanma noktası sıcaklığı, temel olarak moleküler yapılarına göre belirlenmesine rağmen, inorganik elektrolitler gibi çeşitli katkı maddelerinden güçlü bir şekilde etkilenmektedir. Tergitol 15-s-7 bulutlanma noktası üzerinde

Na_3PO_4 , Na_2SO_4 , NaCl ve NaI iyonik tuzlarının etkilerinin incelendiği bir çalışmada Na_3PO_4 ve Na_2SO_4 iyonik tuzlarının bulutlanma noktası sıcaklığını önemli derecede azalttığını gözlemlemişlerdir (Liang Li vd., 2009). %1w/v lik Tergitol 15-s-7 bulutlanma noktası sıcaklığı üzerine 0,5 M Na_2SO_4 ve 0,4 M Na_3PO_4 etkisinin en fazla olduğu tespit edilmiştir (Liang Li vd., 2009). Bu tespit doğrultusunda Na_2SO_4 tuzunun Tergitol 15-s-7 için 0,40; 0,45; 0,50; 0,55 ve 0,60 M Tergitol 15-s-9 için ise 0,50; 0,55; 0,60; 0,65 ve 0,70 M derişimleri seçildi.

Yapılan literatür araştırmaları ışığında ve yaptığımız ön denemeler doğrultusunda 20, 25, 30, 35 ve 40 dk olmak üzere 5 seviye denenmiştir. Yaptığımız ön denemelerde 20 dk'dan küçük sürelerde bulutlanma noktasına ulaşılmadı. 40 dk'dan sonra ise ekonomik olmayacağı düşünöldü.

Çizelge 3.4. L₂₅ Tasarım Matrisi

Deney No	pH	Ligand Miktarı	Yüzey Aktif madde	Tuz Derişimi	Hacim	Zaman
1.	1	1	1	1	1	1
2.	1	2	2	2	2	2
3.	1	3	3	3	3	3
4.	1	4	4	4	4	4
5.	1	5	5	5	5	5
6.	2	1	2	3	4	5
7.	2	2	3	4	5	1
8.	2	3	4	5	1	2
9.	2	4	5	1	2	3
10.	2	5	1	2	3	4
11.	3	1	3	5	2	4
12.	3	2	4	1	3	5
13.	3	3	5	2	4	1
14.	3	4	1	3	5	2
15.	3	5	2	4	1	3
16.	4	1	4	2	5	3
17.	4	2	5	3	1	4
18.	4	3	1	4	2	5
19.	4	4	2	5	3	1
20.	4	5	3	1	4	2
21.	5	1	5	4	3	2
22.	5	2	1	5	4	3
23.	5	3	2	1	5	4
24.	5	4	3	2	1	5
25.	5	5	4	3	2	1

Çizelge 3.5-3.6-3.8-3.9-3.11-3.12-3.14-3.15-3.17-3.18’de 1,2,3,4,5, rakamlarının simgelediği değerler verilmiştir.

3.5.1. Bakır (II) için Optimizasyon İşlemlerinin Yapılması

Cu(II) iyonlarının Tergitol 15-s-7 ve Tergitol 15-s-9 kullanılarak bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) ile zenginleştirilmesi şartları optimize edildi. Ligand kullanılmadan yapılan çalışmalarda önemli bir zenginleştirme faktörü sağlanamadığı için ligand ekleme yoluna gidildi. Literatür araştırması sonucunda Cu(II) iyonu için affinitesi yüksek olduğu belirlenen isonitrosoasetofenon 2-aminobenzoilhidrazon ligandı kullanılmıştır (Güp ve Giziroğlu, 2006). Cu(II) iyonlarının Tergitol 15-s-7 ve Tergitol 15-s-9 yüzey aktif maddeleri kullanılarak CPE ile çözelti pH'sı, yüzey aktif madde miktarı, ligand miktarı, tuz etkisi, örnek hacmi ve zaman olmak üzere 6 parametre için Çizelge 3.5 ve Çizelge 3.6'da verilen değerler kullanılarak L₂₅ dizinindeki herbir deney Bölüm 3.5'de anlatıldığı gibi yapılarak optimum seviyeleri belirlendi.

Çizelge 3.5. Tergitol 15-s-7 kullanılarak CPE ile Cu(II) geri kazanımı için değişkenler ve seviyeleri

	Değişkenler	Birimi	Seviyeleri				
			1	2	3	4	5
A	pH	-	4	5	6	7	8
B	Ligand derişimi	mmol/L	0,10	0,50	1,00	2,00	3,00
C	Yüzey aktif derişimi	%w/v	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70
D	Tuz derişimi	mol/L	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60
E	Çözelti hacmi	mL	150	100	50	25	10
F	Zaman	Dk	20	25	30	35	40

Çizelge 3.6. Tergitol 15-s-9 kullanılarak CPE ile Cu(II) geri kazanımı için değişkenler ve seviyeleri

	Değişkenler	Birimi	Seviyeleri				
			1	2	3	4	5
A	pH	-	4	5	6	7	8
B	Ligand derişimi	mmol/L	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0
C	Yüzey aktif derişimi	%w/v	0,80	0,85	0,90	0,95	1,00
D	Tuz derişimi	mol/L	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70
E	Çözelti hacmi	mL	150	100	50	25	10
F	Zaman	Dk	20	25	30	35	40

Yapılan literatür araştırmaları sonunda kullandığımız ligandın Cu(II) iyonu için ekstraksiyon yeteneğinin çok asidik pH'larda iyi olmadığı gözlenmiştir (Güp ve Giziroğlu, 2006). Bu nedenle çalışmamızda pH seçimine, 4'den itibaren başlandı. Bazik pH'lar da ise Cu(OH)₂'nin Kçç'si göz önüne alınarak yapılan hesaplamalarda hidroksiti halinde çökeceği, ortamdaki ligand ile hidroksit halinde çökmenin yarışmasına engel olmak için pH:8 den sonra çalışma yapılmadı. pH ayarlaması 2 mol/L HCl ve 2 mol/L NaOH kullanılarak pH metre yardımıyla yapıldı.

Kullandığımız ligandın yapılan sentezi ve ekstraksiyonu çalışması sonucunda ligand ile Cu(II) arasındaki kompleksin stokiometrisinin 1:1 olduğu sonucuna varılmıştır (Güp ve Giziroğlu, 2006). Bu sonuç doğrultusunda, ligand miktarı seviyelerine karar verirken zenginleştirmeyi düşündüğümüz çözelti içerisindeki metal miktarıyla oluşacak kompleksin stokiometrisinin 1:1 olacağından faydalanılarak ligand miktarı 0,1; 0,5; 1,0;2,0;3,0 mmol/L olarak karar verildi.

Bütün çözeltilerde Cu(II) iyonu miktarı 10 µg olarak sabit tutuldu. Metal miktarı sabit tutularak hacim arttırılması nedeniyle derişimde düşmektedir. Yüksek hacimlerde ise zenginleştirme faktörü büyük olur ve bunun sonucu olarak son derişimde yüksek olmaktadır. Bu şekilde AAS de sağlıklı ölçüm yapabileceğimiz bir aralıkta olabileceği düşünöldü.

Çizelge 3.7. Çözelti hacmi ve Cu(II) derişimleri

Çözelti hacmi (mL)	Derişimi (ppm)
150	0,067
100	0,10
500	0,20
25	0,40
10	1,00

3.5.2. Kadmiyum (II) için Optimizasyon İşlemlerinin Yapılması

Cd(II) iyonlarının Tergitol 15-s-7 ve Tergitol 15-s-9 kullanılarak bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) ile zenginleştirilmesi şartları optimize edildi. Ligand kullanılmadan yapılan çalışmalarda önemli bir zenginleştirme faktörü sağlanamadığı için ligand ekleme yoluna gidildi. 4-(2-pyridylazo)-resorcinol (PAR), bir üç dişli ligand olarak davranan pyridylazo bileşiğidir. Cd(II) iyonlarının bulutlanma noktası ile ekstraksiyonunda PAR kullanılmasına karar verildi. Cd(II) iyonlarının Tergitol 15-s-7 ve Tergitol 15-s-9 yüzey aktif maddeleri kullanılarak CPE ile çözelti pH'sı, yüzey aktif madde miktarı, ligand miktarı, tuz etkisi, örnek hacmi ve zaman olmak üzere 6 parametre için Çizelge 3.8 ve Çizelge 3.9'da verilen değerler kullanılarak L_{25} dizinindeki herbir deney Bölüm 3.5'de anlatıldığı gibi yapılarak optimum seviyeleri belirlendi.

Çizelge 3.8. Tergitol 15-s-7 kullanılarak CPE ile Cd(II) geri kazanımı için değişkenler ve seviyeleri

	Değişkenler	Birimi	Seviyeleri				
			1	2	3	4	5
A	pH	-	4	5	6	7	8
B	Ligand derişimi	mmol/L	0,3	0,6	0,9	1,2	1,5
C	Yüzey aktif derişimi	%w/v	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70
D	Tuz derişimi	mol/L	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60
E	Çözelti hacmi	mL	250	100	50	25	10
F	Zaman	Dk	20	25	30	35	40

Çizelge 3.9. Tergitol 15-s-9 kullanılarak CPE ile Cd(II) geri kazanımı için değişkenler ve seviyeleri

	Değişkenler	Birimi	Seviyeleri				
			1	2	3	4	5
A	pH	-	4	5	6	7	8
B	Ligand derişimi	mmol/L	0,3	0,6	0,9	1,2	1,5
C	Yüzey aktif derişimi	%w/v	0,80	0,85	0,90	0,95	1,00
D	Tuz derişimi	mol/L	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70
E	Çözelti hacmi	mL	250	100	50	25	10
F	Zaman	Dk	20	25	30	35	40

Yapılan literatür araştırmaları sonunda kullandığımız ligandın Cd(II) iyonu için ekstraksiyon yeteneğinin çok asidik pH'larda iyi olmadığı gözlenmiştir (Silva vd. 2009). Bu nedenle çalışmamızda pH seçimine, 4'den itibaren başlandı. Bazik pH'lar da ise Cd(OH)₂'nin Kçç si göz önüne alınarak yapılan hesaplamalar neticesinde pH:8 den sonra hidroksiti halinde çökebileceği ve ortamdaki ligand ile hidroksit halinde çökmenin yarışmasına engel olmak için pH:8 den sonra çalışma yapılmadı. pH ayarlaması 2 mol/L HCl ve 2 mol/L NaOH kullanılarak pH metre yardımıyla yapıldı.

Metal- PAR stokiometrisi 1:2 (Silva vd. 2009) olması nedeniyle, ligand miktarı seviyelerine karar verirken zenginleştirmeyi düşündüğümüz çözelti içerisindeki metal miktarıyla oluşacak kompleksin stokiometrisinin 1:2 olacağından faydalanılarak karar verildi. Cd(II) iyonlarının Triton X-114 ile bulutlanma noktası ekstraksiyonuyla 0,6 mmol/L PAR miktarına kadar geri kazanımın arttığı bu değerden sonra ise sabit kaldığı sonucundan yararlanarak 0,3; 0,6; 0,9; 1,2; 1,5 mmol/L olmak üzere PAR için 5 seviye belirlendi.

Bütün çözeltilerde Cd(II) miktarı 10 µg olarak sabit tutuldu. Metal miktarı sabit tutularak hacim artırılması nedeniyle derişimde düşdü. Yüksek hacimlerde ise zenginleştirme faktörü büyük olur ve bunun sonucu olarak son derişimde yüksek olur. Bu şekilde AAS de sağlıklı ölçüm yapabileceğimiz bir aralıktta olabileceği düşünöldü.

Çizelge 3.10. Çözelti hacmi ve Cd(II) derişimleri

Çözelti hacmi (mL)	Derişimi (ppm)
250	0,04
100	0,1
50	0,2
25	0,4
10	1,0

3.5.3. Kurşun (II) için Optimizasyon İşlemlerinin Yapılması

Pb(II) iyonlarının Tergitol 15-s-7 ve Tergitol 15-s-9 kullanılarak bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) ile zenginleştirilmesi şartları optimize edildi. Ligand kullanılmadan yapılan çalışmalarda önemli bir zenginleştirme faktörü sağlanamadığı için ligand ekleme yoluna gidildi. Pb(II) iyonlarının zenginleştirilmesi amacıyla 2-mercaptobenzothiazole ligandı kullanıldı. Pb(II) iyonlarının Tergitol 15-s-7 ve Tergitol 15-s-9 yüzey aktif maddeleri kullanılarak CPE ile çözelti pH'sı, yüzey aktif madde miktarı, ligand miktarı, tuz etkisi, örnek hacmi ve zaman olmak üzere 6 parametre için Çizelge 3.11 ve Çizelge 3.12'de verilen değerler kullanılarak L₂₅ dizinindeki herbir deney Bölüm 3.5'de anlatıldığı gibi yapılarak optimum seviyeleri belirlendi.

Çizelge 3.11. Tergitol 15-s-7 kullanılarak CPE ile Pb(II) geri kazanımı için değişkenler ve seviyeleri

	Değişkenler	Birimi	Seviyeleri				
			1	2	3	4	5
A	pH	-	4	5	6	7	8
B	Ligand derişimi	mmol/L	0,3	0,6	0,9	1,2	1,5
C	Yüzey aktif derişimi	%w/v	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70
D	Tuz derişimi	mol/L	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60
E	Çözelti hacmi	mL	250	100	50	25	10
F	Zaman	Dk	20	25	30	35	40

Çizelge 3.12. Tergitol 15-s-9 kullanılarak CPE ile Pb(II) geri kazanımı için değişkenler ve seviyeleri

	Değişkenler	Birimi	Seviyeleri				
			1	2	3	4	5
A	pH	-	4	5	6	7	8
B	Ligand derişimi	mmol/L	0,3	0,6	0,9	1,2	1,5
C	Yüzey aktif derişimi	%w/v	0,80	0,85	0,90	0,95	1,00
D	Tuz derişimi	mol/L	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70
E	Çözelti hacmi	mL	250	100	50	25	10
F	Zaman	Dk	20	25	30	35	40

Çalışmamızda pH seçimine 4’den itibaren başlanmıştır. Yüksek pH’larda Pb(OH)₂ çöker. Ortamdaki ligand ile hidroksit halinde çökmenin yarışmasına engel olmak için pH:8 den sonra çalışma yapılmadı. pH ayarlaması 2 mol/l HCl ve 2 mol/L NaOH kullanılarak pH metre yardımıyla yapıldı.

Pb-(MBT)₂ olması nedeniyle (Khullaran ve Agarwalac, 1975), ligand miktarı seviyelerine karar verirken zenginleştirmeyi düşündüğümüz çözelti içerisindeki metal miktarıyla oluşacak kompleksin stokiometrisinin 1:2 olacağından faydalanılarak karar verildi. Pb(II) iyonlarının zenginleştirilmesinde 0,3;0,6; 0,9; 1,2; 1,5 mmol/L olmak üzere MBT için 5 seviye belirlendi.

Bütün çözeltilerde Pb(II) miktarı 100 µg olarak sabit tutuldu. Metal miktarı sabit tutularak hacim arttırılması nedeniyle derişimde düştü. Yüksek hacimlerde ise zenginleştirme faktörü büyük olur ve bunun sonucu olarak son derişimde yüksek olur. Bu şekilde AAS de sağlıklı ölçüm yapabileceğimiz bir aralıkta olabileceği düşünöldü.

Çizelge 3.13. Çözelti hacmi ve Pb(II) derişimleri

Çözelti hacmi (mL)	Derişimi (ppm)
250	0,4
100	1,0
50	2,0
25	4,0
10	10

3.5.4. Kobalt (II) için Optimizasyon İşlemlerinin Yapılması

Co(II) iyonlarının Tergitol 15-s-7 ve Tergitol 15-s-9 kullanılarak bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) ile zenginleştirilmesi şartları optimize edildi. Ligand kullanılmadan yapılan çalışmalarda önemli bir zenginleştirme faktörü sağlanamadığı için ligand ekleme yoluna gidildi. Co(II) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonu zenginleştirilmesi çalışmasında Sodyum diethyldithiokarbamat (NaDDTC) kullanılmasına karar verildi. Co(II) iyonlarının Tergitol 15-s-7 ve Tergitol 15-s-9 yüzey aktif maddeleri kullanılarak CPE ile çözelti pH'sı, yüzey aktif madde miktarı, ligand miktarı, tuz etkisi, örnek hacmi ve zaman olmak üzere 6 parametre için Çizelge 3.14 ve Çizelge 3.15'de verilen değerler kullanılarak L_{25} dizinindeki her bir deney Bölüm 3.5'de anlatıldığı gibi yapılarak optimum seviyeleri belirlendi.

Çizelge 3.14. Tergitol 15-s-7 kullanılarak CPE ile Co(II) geri kazanımı için değişkenler ve seviyeleri

	Değişkenler	Birimi	Seviyeleri				
			1	2	3	4	5
A	pH	-	4	5	6	7	8
B	Ligand derişimi	mmol/L	1	2	3	4	5
C	Yüzey aktif derişimi	%w/v	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70
D	Tuz derişimi	mol/L	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60
E	Çözelti hacmi	mL	250	100	50	25	10
F	Zaman	Dk	20	25	30	35	40

Çizelge 3.15. Tergitol 15-S-9 kullanılarak CPE ile Co(II) geri kazanımı için değişkenler ve seviyeleri

	Değişkenler	Birimi	Seviyeleri				
			1	2	3	4	5
A	pH	-	4	5	6	7	8
B	Ligand derişimi	mmol/L	1	2	3	4	5
C	Yüzey aktif derişimi	%w/v	0,80	0,85	0,90	0,95	1,00
D	Tuz derişimi	mol/L	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70
E	Çözelti hacmi	mL	250	100	50	25	10
F	Zaman	Dk	20	25	30	35	40

Çalışmamızda pH seçimine, 4'den itibaren başlandı. Co(II) iyonları bazik ortamda Co(OH)₂ halinde çökeceği için ligand ile hidroksit haline çökmenin yarışmasına engel olmak için pH:8 den sonra çalışma yapılmadı. pH ayarlaması 2 mol/L HCl ve 2 mol/L NaOH kullanılarak pH metre yardımıyla yapıldı.

Ligand miktarı seviyelerine karar verirken zenginleştirmeyi düşündüğümüz çözelti içerisindeki metal miktarıyla oluşacak kompleksin stokiometrisinin 1:3 olacağından faydalanılarak karar verildi (Kompany-Zareh vd, 1999). Co(II) metal iyonlarının zenginleştirilmesinde 1, 2, 3, 4, 5 mmol/L olmak üzere NaDDTC için 5 seviye belirlendi.

Bütün çözeltilerde Co(II) iyonu miktarı 75 µg olarak sabit tutuldu. Metal miktarı sabit tutularak hacim arttırılması nedeniyle derişimde düşmektedir. Yüksek hacimlerde ise zenginleştirme faktörü büyük olur ve bunun sonucu olarak son derişimde yüksek olmaktadır. Bu şekilde AAS de sağlıklı ölçüm yapabileceğimiz bir aralıkta olabileceği düşünöldü.

Çizelge 3.16. Çözelti hacmi ve Co(II) derişimleri

Çözelti hacmi (mL)	Derişimi (ppm)
250	0,30
100	0,75
50	1,50
25	3,00
10	7,50

3.5.5. Nikel (II) için Optimizasyon İşlemlerinin Yapılması

Ni(II) iyonlarının Tergitol 15-S-7 ve Tergitol 15-S-9 kullanılarak bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) ile zenginleştirilmesi şartları optimize edildi. Ligand kullanılmadan yapılan çalışmalarda önemli bir zenginleştirme faktörü sağlanamadığı için ligand ekleme yoluna gidildi. Ni(II) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonu zenginleştirilmesi çalışmasında α -benzil dioksim (BDO) kullanılmasına karar verildi. Ni(II) iyonlarının Tergitol 15-s-7 ve Tergitol 15-s-9 yüzey aktif maddeleri kullanılarak CPE ile çözelti pH'sı, yüzey aktif madde miktarı, ligand miktarı, tuz etkisi, örnek hacmi ve zaman olmak üzere 6 parametre için Çizelge 3.17 ve Çizelge 3.18'de verilen değerler kullanılarak L_{25} dizinindeki herbir deney Bölüm 3.5'de anlatıldığı gibi yapılarak optimum seviyeleri belirlendi.

Çizelge 3.17. Tergitol 15-s-7 kullanılarak CPE ile Ni(II) geri kazanımı için değişkenler ve seviyeleri

	Değişkenler	Birimi	Seviyeleri				
			1	2	3	4	5
A	pH	-	8	9	10	11	12
B	Ligand derişimi	mmol/L	1	2	3	4	5
C	Yüzey aktif derişimi	%w/v	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70
D	Tuz derişimi	mol/L	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60
E	Çözelti hacmi	mL	250	100	50	25	10
F	Zaman	Dk	20	25	30	35	40

Çizelge 3.18. Tergitol 15-s-9 kullanılarak CPE ile Ni(II) geri kazanımı için değişkenler ve seviyeleri

	Değişkenler	Birimi	Seviyeleri				
			1	2	3	4	5
A	pH	-	8	9	10	11	12
B	Ligand derişimi	mmol/L	1	2	3	4	5
C	Yüzey aktif derişimi	%w/v	0,80	0,85	0,90	0,95	1,00
D	Tuz derişimi	mol/L	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70
E	Çözelti hacmi	mL	250	100	50	25	10
F	Zaman	Dk	20	25	30	35	40

Ni(II) iyonlarının BDO ile yapılan çalışmasında pH:8-12 arasında Ni(BDO)₂ kompleksinin maksimum absorbans gösterdiği belirlenmiş. Düşük pH larda ligandın protonlanması nedeniyle düşük duyarlılık elde edilmiş (Ghaedi, 2007). Bu çalışma doğrultusunda pH 8, 9, 10, 11 ve 12 de çalışma yapılmasına karar verildi. pH ayarlaması 2 mol/L HCl ve 2 mol/L NaOH kullanılarak pH metre yardımıyla yapıldı.

Ligand miktarı seviyelerine karar verirken zenginleştirmeyi düşündüğümüz çözelti içerisindeki metal miktarıyla oluşacak kompleksin stokiometrisinin 1:2 olacağından faydalanılarak karar verilmiştir (Ghaedi, 2007). Ni(II) iyonlarının zenginleştirilmesinde 1, 2, 3, 4, 5 mmol/L olmak üzere BDO için 5 seviye belirlenmiştir.

Bütün çözeltilerde Ni(II) miktarı 75 µg olarak sabit tutuldu. Metal miktarı sabit tutularak hacim artırılması nedeniyle derişimde düşmektedir. Yüksek hacimlerde ise zenginleştirme faktörü büyük olur ve bunun sonucu olarak son derişimde yüksek olmaktadır. Bu şekilde AAS de sağlıklı ölçüm yapabileceğimiz bir aralıkta olabileceği düşünöldü.

Çizelge 3.19. Çözelti hacmi ve Ni(II) derişimleri

Çözelti hacmi (mL)	Derişimi (ppm)
250	0,30
100	0,75
50	1,50
25	3,00
10	7,50

3.6. Geri Kazanıma Yabancı İyon Etkisi

Geliştirilen yöntem için çalışılan metal iyonları üzerine yabancı iyon etkisi araştırıldı. Doğal su örneklerinin temel bileşenlerinden potasyum ve magnezyum katyonlarının, zenginleştirme işlemi uygulanacak metal iyonları üzerine CPE etkisi araştırıldı. Ayrıca çalışılan metal iyonlarında eklenerek ekstraksiyon verimi üzerindeki etkiside çalışıldı. Bu amaçla incelenen iyonların Bölüm 4.6’da verilen miktarlarını içeren model çözeltiler hazırlanarak deney tüplerine eklendi. Üzerlerine tayin edilen iyonların Bölüm 4’de elde edilen optimum hacimde ve derişimdeki ilavesi yapıldı ve yine diğer optimum parametreler kullanılarak Bölüm 3.5’de anlatılan CPE uygulandı. Metal iyonlarının derişimleri AAS ile ölçüldü. İlave edilen yabancı iyon miktarı, yabancı iyon derişimi/analit derişimi oranı olarak; yabancı iyon miktarının etkisi ise bağıl absorbands cinsinden ifade edilmiştir (Ghambarian vd. (2009)). Elde edilen sonuçlar Bölüm 4.6’da verilmiştir.

$$\text{Bağıl absorbands} = \frac{\text{Çalışılan metal iyonu+yabancı iyon absorbandsı}}{\text{Çalışılan metal iyonu absorbandsı}}$$

3.7. Yöntemin Kalibrasyon Grafiği ve Gözlenebilme Sınırının Elde Edilmesi

Herbir metal iyonu için kalibrasyon eğrisi çizildi ve gözlenebilme sınırları belirlendi. Bu amaçla derişimleri Bölüm 4.7’de verilen değerlerde, diğer parametreleri ise Bölüm 4.1-4.5’de verilen optimum değerlerde hazırlanan çözeltiler kullanılarak Bölüm 3.5’de bahsedilen CPE uygulandı. Bir maddenin gözlenebilme sınırı, bir cihazın “tanık” örnek için verdiği sinyalden anlamlı bir şekilde farklı olan sinyale karşılık gelen derişim olarak tanımlanır. Bu çalışmada, gözlenebilme sınırı (LOD): $3s/m$ formülü ile hesaplandı. Burada; m, önerilen metodun lineer kalibrasyon grafiğinin eğimi iken s ise lineer kalibrasyon grafiğinin en küçük derişiminde hazırlanan bir seri çözeltilinin absorbanslarının standart sapmasıdır. Elde edilen sonuçlar Bölüm 4.7’de verildi.

3.8. Sertifikalı Standart Referans Maddenin Analizi

Yöntem, “Community Bureau of Reference, Belgium” enstitüsünden sağlanan BCR 146R –endüstriyel kaynaklı atık su çamuru örneğine uygulandı. Örnek, mikrodalga çözünürleştirme sistemi kullanılarak çözünür hale getirildi. CPE çalışması esnasında 1g standart referans madde alınarak üzerine 4 mL HNO₃, 4mL H₂SO₄ ve 2mL HF eklenerek mikrodalga çözüldürme sisteminde çözüldü ve hacim 50 mL’ye tamamlandı. Bu çözeltiden alınarak daha önceden optimize edilen şartlarda CPE işlemi uygulanmıştır. Bulunması gereken değer, bulunan değer ve % geri kazanım değerleri Bölüm 4.8’de verilmiştir.

3.9. Yöntemin Çeşitli Su Örneklerine Uygulanması

Geliştirilen yönteminin gerçek örneklere uygulanabilirliği 3 farklı doğal örnek suyuna uygulanarak incelendi. Köyceğiz gölü, Bafa gölü ve Yuvarlakçay’dan alınan örneklere uygulandı. Köyceğiz gölü, Muğla’nın Köyceğiz ilçesinde bulunan, derinliği 20-60 m arasında değişen bir tatlı su gölüdür. Çamiçi olarakda bilinen Bafa gölü, Aydın’nın Söke ile Muğla’nın Milas ilçesini birbirine bağlayan karayolunun yanında bulunan, en derin bölümü 21 m olan sığ bir göldür. Yuvarlakçay ise Muğla çevresinin en yüksek dağı olan Sandras dağı eteklerinden çıkan ve Köyceğiz gölünü besleyen çaylardan biridir. Herbir örnekden 50 mL alınarak Tergitol 15-s-7 ve Tergitol 15-s-9 kullanılarak CPE yöntemi uygulanmıştır. Bulunan sonuçlar Bölüm 4.9’da verilmiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile Tergitol 15-s-7 ve Tergitol 15-s-9 yüzey aktif maddeleri kullanılarak Cu(II), Cd(II), Pb(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının zenginleştirilmesi şartları incelendi. % geri kazanımı üzerine; pH, ligand miktarı, yüzey aktif madde miktarı, tuz miktarı, çözelti hacmi ve zaman olarak 6 parametrenin 5 seviyesinin etkisi incelendi. Ayrıca, yabancı iyon etkisi, kalibrasyon grafiği ve gözlenebilme sınırı gibi analitik parametrelerde araştırıldı. Tüm yapılan işlemler Bölüm 3.5.1-3.5.8’de detaylı olarak anlatıldı. Çizelge 3.4’de verilen ortogonal deney planına uygun olarak 2’şer tekrarlı deney yapıldı ve bu deney sonuçlarından % geri kazanımlar hesaplandı. Bu % geri kazanım değerlerine, Minitab 14 programı kullanılarak Taguchi metodu uygulandı ve ANOVA analizi yapıldı. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen % geri kazanım verileri Minitab 14 programı kullanılarak değerlendirildi. Herbir parametre için ortalama, S/N(sinyal/gürültü) ve standart sapmaları hesaplandı ve Minitab program çıktıları çizelgesi verildi. Ardından verilen şekillerde ise çizelgedeki değerler grafik halinde verildi. Ortalama veya S/N oranları sonuçlarının en yüksek olduğu seviyeler alınarak optimum değerlere karar verildi. Standart sapma sonuçları kayda değer sonuçlar vermediği için kullanılmadı. Yine Minitab 14 programında bu optimum değerler kullanılarak tahmini değer hesaplaması yapıldı. Bu optimumlar kullanılarak yapılan doğrulama deneyleri sonuçları ve ANOVA tabloları verildi. Elde edilen bütün sonuçlara ilişkin çizelgeler ve grafikler aşağıda Bölüm 4.1.-4.5’de verildi.

4.1. Bakır (II) için Optimum Şartlar

4.1.1. Bakır (II) için Tergitol 15-s-7 Kullanılarak Elde Edilen Optimum Şartlar

Çizelge 4.1’de Cu(II) iyonunun Tergitol 15-s-7 ile L_{25} ortogonal dizinine göre yapılan deneylerin parametreleri, seviyeleri ve % geri kazanım değerleri ve ortalamaları bir arada verildi. Çizelge 4.2’de ise Cu(II) iyonunun Tergitol 15-s-7 ile Minitab 14 program çıktısı verildi.

Çizelge 4.1. L_{25} ortogonal dizinine göre Cu(II) için Tergitol 15-S-7 ile yapılan deneyler ve sonuçları

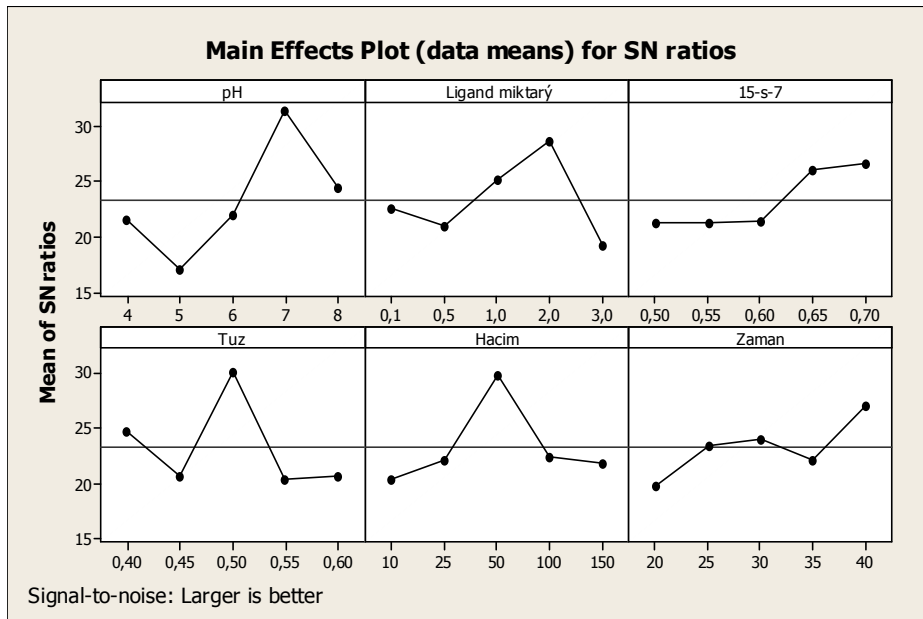
Deney No	Parametreler ve Seviyeleri						% Geri kazanım		
	pH	Ligand miktarı	YüzeY Aktif Madde	Tuz Derişimi	Hacim	Zaman	1.Deney	2.Deney	Ort.
1.	1	1	1	1	1	1	5,14	6,42	5,78
2.	1	2	2	2	2	2	4,78	5,23	5,01
3.	1	3	3	3	3	3	59,50	60,50	60,00
4.	1	4	4	4	4	4	16,89	15,60	16,25
5.	1	5	5	5	5	5	8,59	9,50	9,05
6.	2	1	2	3	4	5	14,80	16,00	15,40
7.	2	2	3	4	5	1	1,20	2,10	1,65
8.	2	3	4	5	1	2	7,68	7,43	7,56
9.	2	4	5	1	2	3	21,30	23,40	22,35
10.	2	5	1	2	3	4	4,56	5,02	4,79
11.	3	1	3	5	2	4	5,23	5,42	5,33
12.	3	2	4	1	3	5	50,21	49,80	50,01
13.	3	3	5	2	4	1	9,40	10,50	9,95
14.	3	4	1	3	5	2	29,60	28,90	29,25
15.	3	5	2	4	1	3	4,15	3,96	4,06
16.	4	1	4	2	5	3	26,40	27,20	26,80
17.	4	2	5	3	1	4	67,80	66,32	67,06
18.	4	3	1	4	2	5	35,20	36,30	35,75
19.	4	4	2	5	3	1	54,60	56,23	55,42
20.	4	5	3	1	4	2	19,60	18,90	19,25
21.	5	1	5	4	3	2	34,00	35,00	34,50
22.	5	2	1	5	4	3	7,35	6,86	7,11
23.	5	3	2	1	5	4	11,20	13,40	12,30
24.	5	4	3	2	1	5	23,40	24,20	23,80
25.	5	5	4	3	2	1	19,00	18,70	18,85

Çizelge 4.2. Cu(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin Minitab program çıktısı

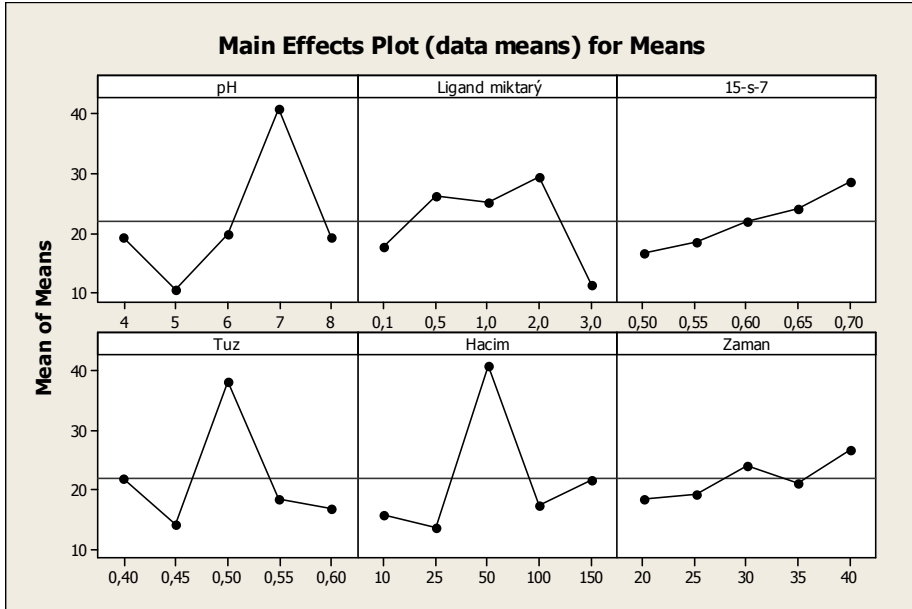
Taguchi Analysis: Geri kazanım; Geri kazanım versus pH; Ligand mikta; ...						
Response Table for Signal to Noise Ratios						
Larger is better						
		Ligand				
Level	pH	miktari	15-s-7	Tuz	Hacim	Zaman
1	21,58	22,53	21,21	24,68	20,41	19,75
2	17,04	20,97	21,28	20,71	22,11	23,46
3	21,98	25,16	21,33	30,13	29,75	24,05
4	31,34	28,57	25,96	20,31	22,40	22,10
5	24,50	19,20	26,65	20,61	21,77	27,08
Delta	14,30	9,37	5,44	9,82	9,34	7,33
Rank	1	3	6	2	4	5
Response Table for Means						
		Ligand				
Level	pH	miktari	15-s-7	Tuz	Hacim	Zaman
1	19,22	17,56	16,54	21,94	15,81	18,33
2	10,35	26,17	18,44	14,07	13,59	19,11
3	19,72	25,11	22,01	38,11	40,94	24,06
4	40,86	29,41	23,89	18,44	17,46	21,14
5	19,31	11,20	28,58	16,89	21,65	26,80
Delta	30,51	18,21	12,05	24,04	27,35	8,47
Rank	1	4	5	3	2	6
Response Table for Standard Deviations						
		Ligand				
Level	pH	miktari	15-s-7	Tuz	Hacim	Zaman
1	0,6972	0,6322	0,5699	0,9461	0,7792	0,7368
2	0,6944	0,5275	0,8019	0,5105	0,6760	0,4384
3	0,3663	0,7990	0,5077	0,6619	0,6364	0,6477
4	0,8075	0,9221	0,4313	0,6336	0,5855	0,7948
5	0,6774	0,3620	0,9320	0,4907	0,5657	0,6251
Delta	0,4412	0,5600	0,5006	0,4554	0,2135	0,3564
Rank	4	1	2	3	6	5
Taguchi Analysis: Geri kazanım; Geri kazanım versus pH; Ligand mikta; ...						
Predicted values						
S/N Ratio	Mean	StDev	Log(StDev)			
57,0863	95,26	1,34209	0,954375			
Factor levels for predictions						
	Ligand					
pH	miktari	15-s-7	Tuz	Hacim	Zaman	
7	2	0,70	0,50	50	40	

Çizelge 4.2'deki Minitab program çıktısında, S/N değerlendirilmesinin yapıldığı kısımda, herbir değer ilgili parametrenin ilgili seviyesi karşısındaki S/N değerini vermektedir. Ortalama değerlendirmesi yapıldığı kısımda, herbir değer ilgili parametrenin ilgili seviyesi karşısındaki ortalama değeri vermektedir. Yine standart sapma değerlendirmesi yapılırken herbir değer, ilgili parametrenin ilgili seviyesi karşısındaki standart sapma değerini vermektedir. Ayrıca çizelgede

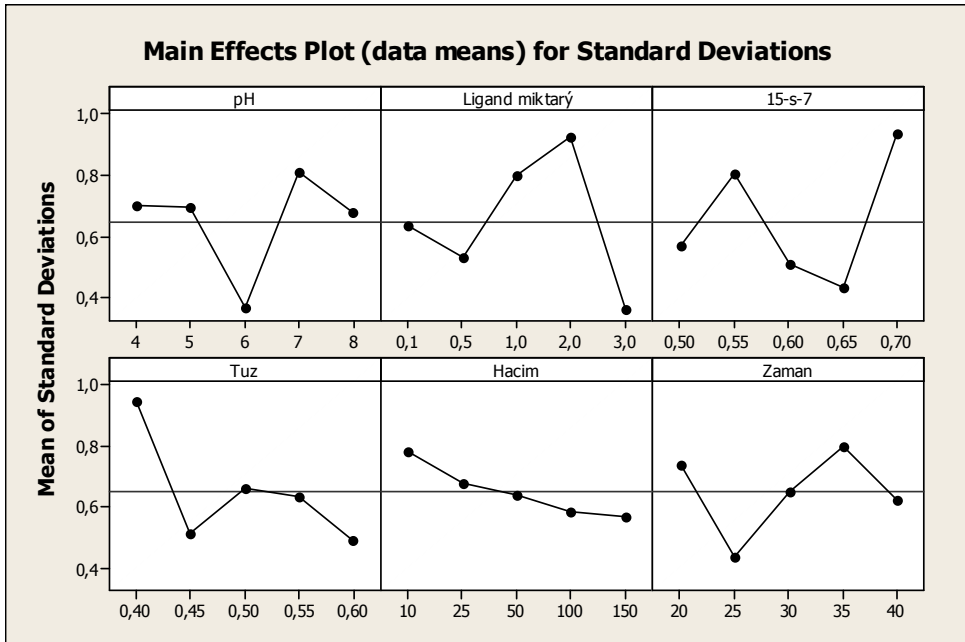
rank satırında, her bir parametrenin etki derecesi verilmektedir. Çizelge 4.2'deki S/N, ortalama ve standart sapma değerlendirmelerinin grafiksel gösterimi Şekil 4.1-4.3'de verildi. Çizelge 4.2 ve Şekil 4.1- Şekil 4.2'deki S/N ve ortalama değerlerine göre en yüksek performansı veren seviyeler birbirinin aynısı ve $A_4B_4C_5D_3E_3F_5$ kombinasyonu olarak belirlendi. Bu kombinasyon kullanılarak tahmini değer hesaplaması yapıldı. $A_4B_4C_5D_3E_3F_5$ kombinasyonu, pH:7, ligand miktarı:2 mmol/L, Tergitol 15-s-7: 0,70 (m/v), tuz:0,50 mol/L, hacim: 50,0 mL 0,20 ppm, zaman: 40 dk şeklindedir.



Şekil 4.1. Cu(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin S/N oranı için sonuçlar



Şekil 4.2. Cu(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin ortalamaları için sonuçlar



Şekil 4.3. Cu(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin standart sapması için sonuçlar

Çizelge 4.3. Cu(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deney sonuçlarının Anova çizelgesi program çıktısı

General Linear Model: Geri kazanım 1 versus pH; Ligand miktarı; ...						
Factor	Type	Levels	Values			
pH	fixed	5	4; 5; 6; 7; 8			
Ligand miktarı	fixed	5	0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0			
15-s-7	fixed	5	0,50; 0,55; 0,60; 0,65; 0,70			
Tuz	fixed	5	0,40; 0,45; 0,50; 0,55; 0,60			
Hacim	fixed	5	10; 25; 50; 100; 150			
Zaman	fixed	5	20; 25; 30; 35; 40			
Analysis of Variance for Geri kazanım 1, using Adjusted SS for Tests						
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
pH	4	5113,95	5113,95	1278,49	2266,43	0,000
Ligand miktarı	4	2182,90	2182,90	545,73	967,43	0,000
15-s-7	4	894,00	894,00	223,50	396,21	0,000
Tuz	4	3612,36	3612,36	903,09	1600,95	0,000
Hacim	4	4885,65	4885,65	1221,41	2165,25	0,000
Zaman	4	497,80	497,80	124,45	220,62	0,000
Error	25	14,10	14,10	0,56		
Total	49	17200,76				
S = 0,751065 R-Sq = 99,92% R-Sq(adj) = 99,84%						

ANOVA tablosundaki p değerleri 0,000..... olarak görülmektedir. H₀ hipotezi $\alpha=0,05$ ve $\alpha=0,01$ anlamlılık düzeyinde $p < \alpha$ olduğu için reddedilir. Bu sonuçlara göre tüm faktörlerin % geri kazanım üzerinde etkisi olduğu görülmektedir. F değerleri etki derecelerini gösterir. En büyük F değeri en etkili parametreyi işaret eder. F değerlerine bakılarak parametreler etki derecelerine göre sıralandığında pH, hacim, tuz, ligand, Tergitol 15-s-7 ve zaman şeklinde olduğu görülür.

4.1.1.1. Bakır (II) için Tergitol 15-s-7 ile doğrulama deneyinin yapılması

MINITAB program çıktısına göre parametre seviyeleri olarak A₄B₄C₅D₃E₃F₅ öngörüldü. Bu kombinasyona göre yeniden 5 deney yapıldı ve % geri kazanım değerleri bulunarak sonuçlar değerlendirildi. Buna göre;

1. % Geri Kazanım: 103,30
2. % Geri Kazanım: 98,40
3. % Geri Kazanım: 102,30

4. % Geri Kazanım: 96,40
5. % Geri Kazanım: 97,30

Ortalama geri kazanım değeri : % 99,50 program çıktısında tahmin edilen ortalama geri kazanım değeri: 95,26'dır. Önerilen kombinasyonla bu değere göre daha yüksek bir geri kazanıma ulaşıldı. Doğrulama deneyi sonucu ile analiz sonuçlarının uyumlu olduğu görüldü.

4.1.2. Bakır (II) için Tergitol 15-s-9 Kullanılarak Elde Edilen Optimum Şartlar

Çizelge 4.4'de Cu(II) iyonunun Tergitol 15-s-9 ile L_{25} ortogonal dizinine göre yapılan deneylerin parametreleri, seviyeleri ve % geri kazanım değerleri ve ortalamaları bir arada verildi. Çizelge 4.5'de ise Cu(II) iyonunun Tergitol 15-s-9 ile Minitab 14 program çıktısı verildi.

Çizelge 4.4. L₂₅ ortogonal dizinine göre Cu(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneyler ve sonuçları

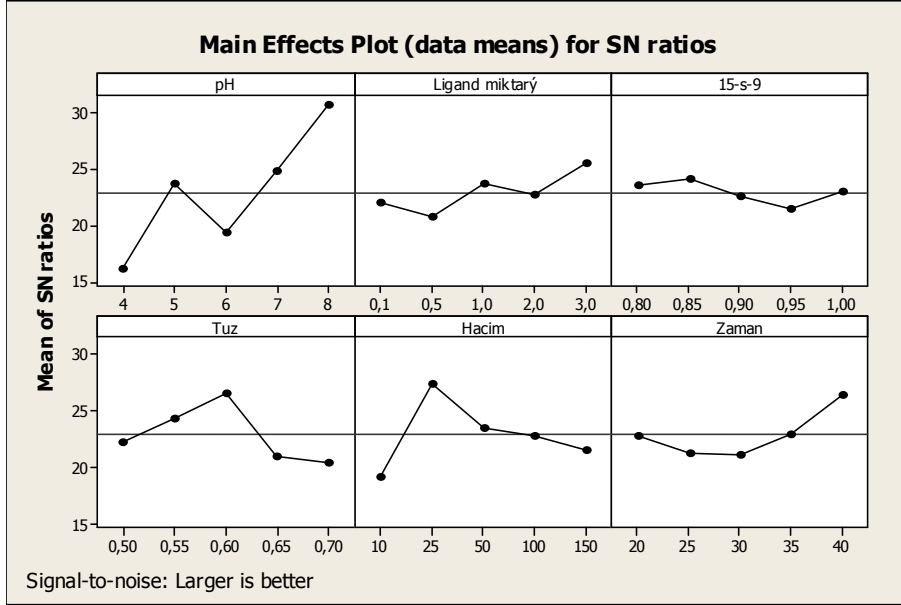
Deney No	Parametreler ve Seviyeleri						% Geri kazanım		
	pH	Ligand Miktarı	YüzeY Aktif Madde	Tuz Derişimi	Hacim	Zaman	1.Deney	2.Deney	Ort.
1.	1	1	1	1	1	1	4,10	5,98	5,04
2.	1	2	2	2	2	2	4,60	6,74	5,67
3.	1	3	3	3	3	3	8,74	9,12	8,93
4.	1	4	4	4	4	4	6,50	7,84	7,17
5.	1	5	5	5	5	5	5,86	6,82	6,34
6.	2	1	2	3	4	5	59,75	58,45	59,10
7.	2	2	3	4	5	1	6,42	5,34	5,88
8.	2	3	4	5	1	2	6,78	8,42	7,60
9.	2	4	5	1	2	3	11,88	10,45	11,17
10.	2	5	1	2	3	4	27,02	29,23	28,13
11.	3	1	3	5	2	4	6,72	5,45	6,09
12.	3	2	4	1	3	5	8,50	9,80	9,15
13.	3	3	5	2	4	1	19,00	20,30	19,65
14.	3	4	1	3	5	2	8,68	7,45	8,07
15.	3	5	2	4	1	3	7,40	8,96	8,18
16.	4	1	4	2	5	3	8,40	7,86	8,13
17.	4	2	5	3	1	4	17,17	18,96	18,07
18.	4	3	1	4	2	5	23,73	24,58	24,16
19.	4	4	2	5	3	1	16,00	15,42	15,71
20.	4	5	3	1	4	2	28,40	29,86	29,13
21.	5	1	5	4	3	2	21,40	22,45	21,93
22.	5	2	1	5	4	3	29,00	30,24	29,62
23.	5	3	2	1	5	4	26,86	24,36	25,61
24.	5	4	3	2	1	5	47,86	49,86	48,86
25.	5	5	4	3	2	1	56,40	58,86	57,63

Çizelge 4.5. Cu(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin Minitab program çıktısı

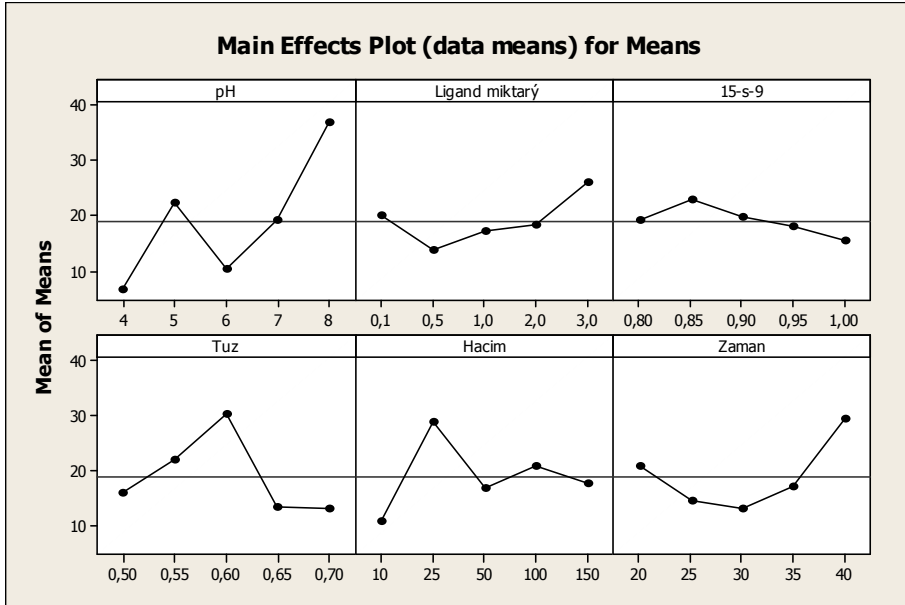
Taguchi Analysis: Geri kazanım; Geri kazanım versus pH; Ligand mikta; ...						
Response Table for Signal to Noise Ratios						
Larger is better						
	Ligand					
Level	pH	miktarı	15-s-9	Tuz	Hacim	Zaman
1	16,03	21,91	23,54	22,21	19,13	22,77
2	23,61	20,72	24,05	24,28	27,40	21,24
3	19,35	23,62	22,58	26,56	23,57	21,13
4	24,83	22,73	21,40	20,98	22,78	22,95
5	30,67	25,51	22,93	20,46	21,61	26,40
Delta	14,64	4,80	2,64	6,10	8,27	5,26
Rank	1	5	6	3	2	4
Response Table for Means						
	Ligand					
Level	pH	miktarı	15-s-9	Tuz	Hacim	Zaman
1	6,63	20,05	19,00	16,01	10,80	20,78
2	22,37	13,67	22,85	22,08	28,93	14,47
3	10,22	17,18	19,77	30,35	16,76	13,20
4	19,03	18,19	17,93	13,46	20,94	17,01
5	36,72	25,88	15,42	13,07	17,54	29,52
Delta	30,09	12,20	7,42	17,28	18,12	16,31
Rank	1	5	6	3	2	4
Response Table for Standard Deviations						
	Ligand					
Level	pH	miktarı	15-s-9	Tuz	Hacim	Zaman
1	0,9475	0,8542	1,0479	1,2120	0,8924	1,0324
2	1,0833	1,0677	1,1427	1,1582	0,9390	1,0635
3	0,9419	0,9433	0,8754	1,0126	0,7806	0,7283
4	0,7382	0,9306	1,0295	0,8316	1,1526	1,2883
5	1,3081	1,2233	0,9235	0,8047	1,2544	0,9065
Delta	0,5699	0,3691	0,2673	0,4073	0,4738	0,5600
Rank	1	5	6	4	3	2
Taguchi Analysis: Geri kazanım; Geri kazanım versus pH; Ligand mikta; ...						
Predicted values						
S/N Ratio	Mean	StDev	Log (StDev)			
46,0910	79,28	1,51321	0,455593			
Factor levels for predictions						
	Ligand					
pH	miktarı	15-s-9	Tuz	Hacim	Zaman	
8	3	0,85	0,60	25	40	

Çizelge 4.5'deki S/N, ortalama ve standart sapma değerlendirmelerinin grafiksel gösterimi Şekil 4.4-4.6'de verildi. Çizelge 4.5 ve Şekil 4.4'deki S/N değerlerine göre en yüksek performansı veren seviyeler $A_5B_5C_2D_3E_4F_5$ kombinasyonu olarak belirlendi. Bu kombinasyon kullanılarak tahmini değer hesaplaması yapıldı.

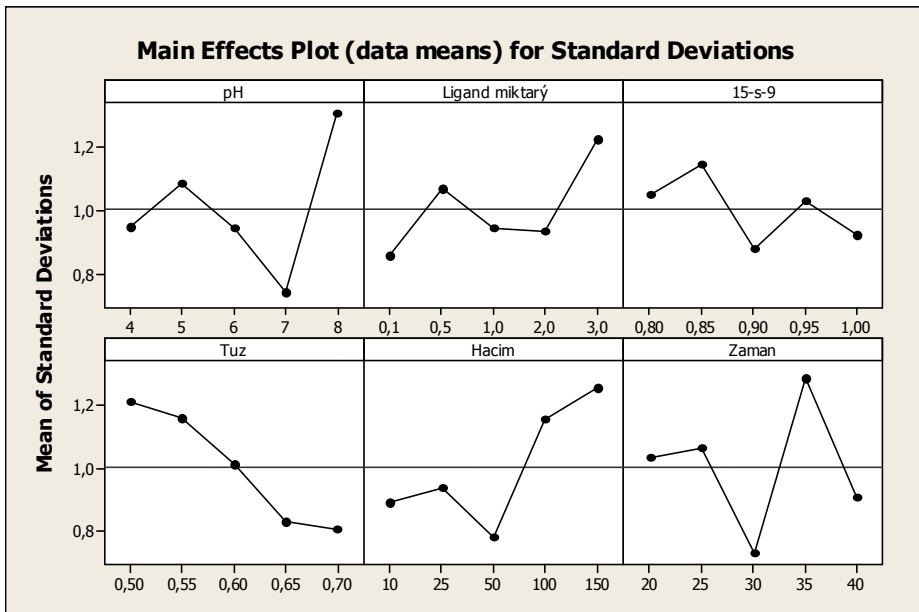
$A_3B_5C_2D_3E_4F_5$ kombinasyonu, pH:8, ligand miktarı:3 mmol/L, Tergitol 15-s-9: 0,85 (m/v), tuz: 0,60 mol/L, hacim: 25,0 mL 0,40 ppm, zaman: 40 dk şeklindedir.



Şekil 4.4. Cu(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin S/N oranı için sonuçlar



Şekil 4.5. Cu(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin ortalamaları için sonuçlar



Şekil 4.6. Cu(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin standart sapması için sonuçlar

Çizelge 4.6. Cu(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deney sonuçlarının Anova çizelgesi program çıktısı

General Linear Model: Geri kazanıml versus pH; Ligand miktarı; ...						
Factor	Type	Levels	Values			
pH	fixed	5	4; 5; 6; 7; 8			
Ligand miktarı	fixed	5	0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0			
15-s-9	fixed	5	0,80; 0,85; 0,90; 0,95; 1,00			
Tuz	fixed	5	0,50; 0,55; 0,60; 0,65; 0,70			
Hacim	fixed	5	10; 25; 50; 100; 150			
Zaman	fixed	5	20; 25; 30; 35; 40			
Analysis of Variance for Geri kazanıml, using Adjusted SS for Tests						
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
pH	4	5557,03	5557,03	1389,26	1197,27	0,000
Ligand miktarı	4	807,27	807,27	201,82	173,93	0,000
15-s-9	4	293,41	293,41	73,35	63,22	0,000
Tuz	4	2132,43	2132,43	533,11	459,43	0,000
Hacim	4	1766,97	1766,97	441,74	380,70	0,000
Zaman	4	1718,54	1718,54	429,63	370,26	0,000
Error	25	29,01	29,01	1,16		
Total	49	12304,65				
S = 1,07720 R-Sq = 99,76% R-Sq(adj) = 99,54%						

ANOVA tablosundaki p değerleri 0,000..... olarak görülmektedir. H₀ hipotezi $\alpha=0,05$ ve $\alpha=0,01$ anlamlılık düzeyinde $p < \alpha$ olduğu için reddedilir. Bu sonuçlara göre tüm faktörlerin % geri kazanım üzerinde etkisi olduğu görülmektedir. F değerlerine bakılarak parametreler etki derecelerine göre sıralandığında pH, tuz, hacim, zaman, ligand ve Tergitol 15-s-9 şeklinde olduğu görüldü.

4.1.2.1. Bakır (II) için Tergitol 15-s-9 ile doğrulama deneyinin yapılması

MINITAB çıktısına göre faktör seviyeleri olarak A₅B₅C₂D₃E₄F₅ öngörülmüştü. Bu kombinasyona göre yeniden 5 deney yapılarak % geri kazanım değerleri bulunarak sonuçlar değerlendirildi. Buna göre;

1. % Geri Kazanım: 82,34
2. % Geri Kazanım: 81,68

3. % Geri Kazanım: 78,92

4. % Geri Kazanım: 84,36

5. % Geri Kazanım: 79,24

Ortalama geri kazanım değeri % 81,31'dir. program çıktısında tahmin edilen ortalama geri kazanım değeri % 79,28'dir. Önerilen kombinasyonla bu değere göre daha yüksek bir geri kazanıma ulaşıldı. Doğrulama deneyi sonucu ile analiz sonuçlarının uyumlu olduğu görüldü.

4.2. Kadmiyum (II) için Optimum Şartlar

4.2.1. Kadmiyum (II) için Tergitol 15-s-7 Kullanılarak Elde Edilen Optimum Şartlar

Çizelge 4.7’de Cd(II) iyonunun Tergitol 15-s-7 ile L_{25} ortogonal dizinine göre yapılan deneylerin parametreleri, seviyeleri ve % geri kazanım değerleri ve ortalamaları bir arada verildi. Çizelge 4.8’de ise Cd(II) iyonunun Tergitol 15-s-7 ile Minitab 14 program çıktısı verildi.

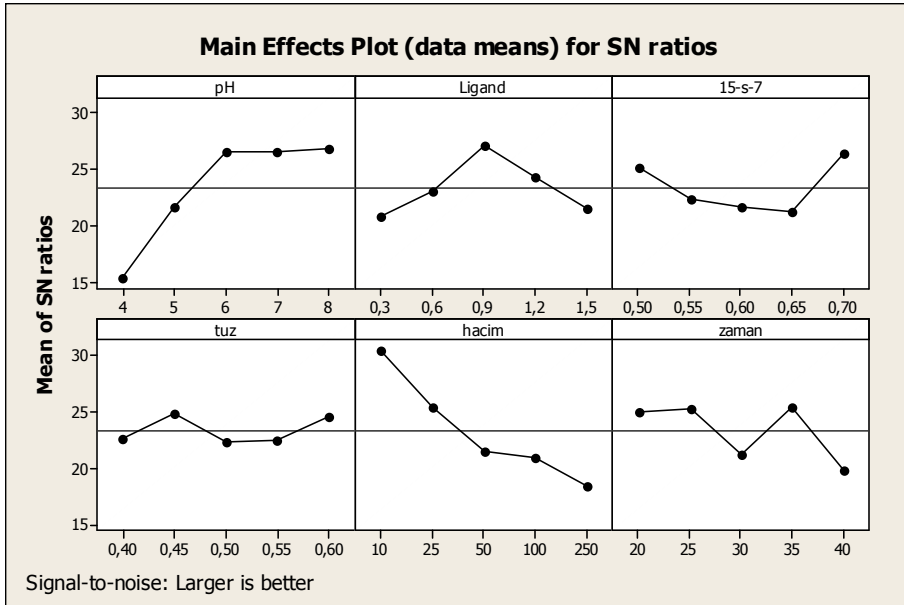
Çizelge 4.7. L_{25} ortogonal dizinine göre Cd(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneyler ve sonuçları

Deney No	Parametreler ve Seviyeleri						% Geri kazanım		
	pH	Ligand Miktarı	Yüzey Aktif Madde	Tuz Derişimi	Hacim	Zaman	1.Deney	2.Deney	Ort.
1.	1	1	1	1	1	1	3,50	3,10	3,30
2.	1	2	2	2	2	2	5,56	5,80	5,68
3.	1	3	3	3	3	3	4,16	4,36	4,26
4.	1	4	4	4	4	4	7,22	7,94	7,58
5.	1	5	5	5	5	5	11,45	11,95	11,70
6.	2	1	2	3	4	5	6,00	5,84	5,92
7.	2	2	3	4	5	1	24,00	22,70	23,35
8.	2	3	4	5	1	2	11,16	13,00	12,08
9.	2	4	5	1	2	3	10,30	10,74	10,52
10.	2	5	1	2	3	4	13,70	15,20	14,45
11.	3	1	3	5	2	4	15,40	13,70	14,55
12.	3	2	4	1	3	5	7,80	8,00	7,90
13.	3	3	5	2	4	1	83,80	85,00	84,4
14.	3	4	1	3	5	2	75,30	73,10	74,20
15.	3	5	2	4	1	3	6,50	5,50	6,00
16.	4	1	4	2	5	3	26,00	25,40	25,70
17.	4	2	5	3	1	4	20,00	17,66	18,83
18.	4	3	1	4	2	5	17,16	19,00	18,08
19.	4	4	2	5	3	1	22,84	24,00	23,42
20.	4	5	3	1	4	2	19,44	21,00	20,22
21.	5	1	5	4	3	2	21,34	20,50	20,92
22.	5	2	1	5	4	3	31,20	28,80	30,00
23.	5	3	2	1	5	4	78,90	77,90	78,40
24.	5	4	3	2	1	5	9,10	8,54	8,82
25.	5	5	4	3	2	1	10,44	12,00	11,22

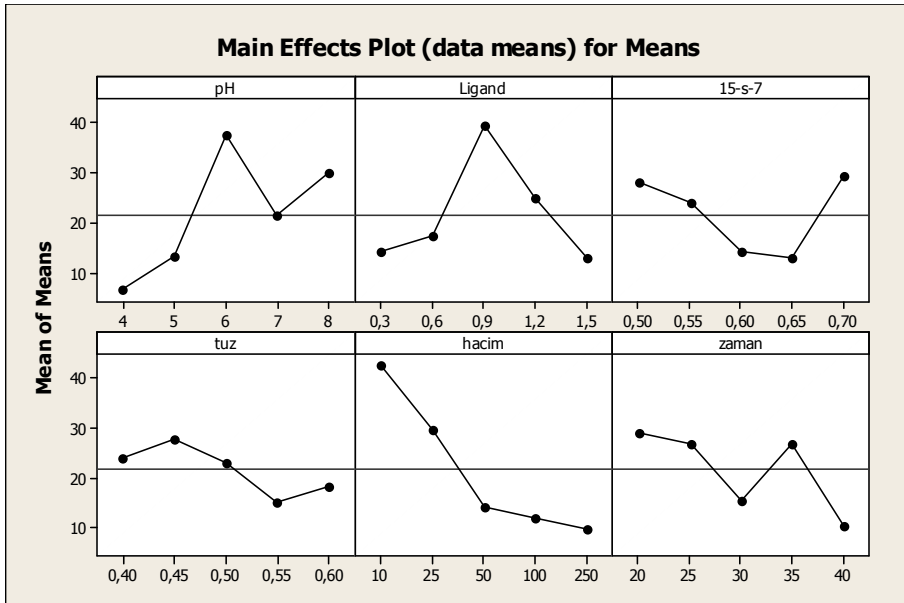
Çizelge 4.8. Cd(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin Minitab program çıktısı

Taguchi Analysis: geri kazanım; geri kazanım versus pH; Ligand; 15-s-7; ...						
Response Table for Signal to Noise Ratios						
Larger is better						
Level	pH	Ligand	15-s-7	tuz	hacim	zaman
1	15,38	20,72	25,10	22,54	30,44	24,90
2	21,59	23,07	22,25	24,77	25,43	25,31
3	26,51	27,13	21,63	22,36	21,50	21,24
4	26,45	24,34	21,24	22,38	20,96	25,45
5	26,73	21,41	26,43	24,61	18,34	19,75
Delta	11,35	6,42	5,19	2,41	12,10	5,70
Rank	2	3	5	6	1	4
Response Table for Means						
Level	pH	Ligand	15-s-7	tuz	hacim	zaman
1	6,50	14,07	28,00	24,06	42,67	29,13
2	13,26	17,15	23,88	27,81	29,62	26,62
3	37,41	39,44	14,24	22,88	14,19	15,29
4	21,25	24,90	12,89	15,18	12,01	26,76
5	29,87	12,71	29,27	18,35	9,80	10,48
Delta	30,90	26,72	16,37	12,62	32,86	18,65
Rank	2	3	5	6	1	4
Response Table for Standard Deviations						
Level	pH	Ligand	15-s-7	tuz	hacim	zaman
1	0,2913	0,5233	1,1795	0,5091	0,7920	0,7948
2	0,7410	0,9164	0,5035	0,5798	0,8542	0,9447
3	0,8910	0,8598	0,7524	0,9136	0,5515	0,6562
4	1,0607	0,7184	0,6958	0,8061	0,8174	1,0267
5	0,8994	0,8655	0,7524	1,0748	0,8683	0,4610
Delta	0,7693	0,3932	0,6760	0,5657	0,3168	0,5657
Rank	1	5	2	4	6	3
Taguchi Analysis: geri kazanım; geri kazanım versus pH; Ligand; 15-s-7; ...						
Predicted values						
S/N Ratio	Mean	StDev	Log(StDev)			
44,0854	95,07	1,01823	0,204087			
Factor levels for predictions						
pH	Ligand	15-s-7	tuz	hacim	zaman	
6	0,9	0,70	0,45	10	35	

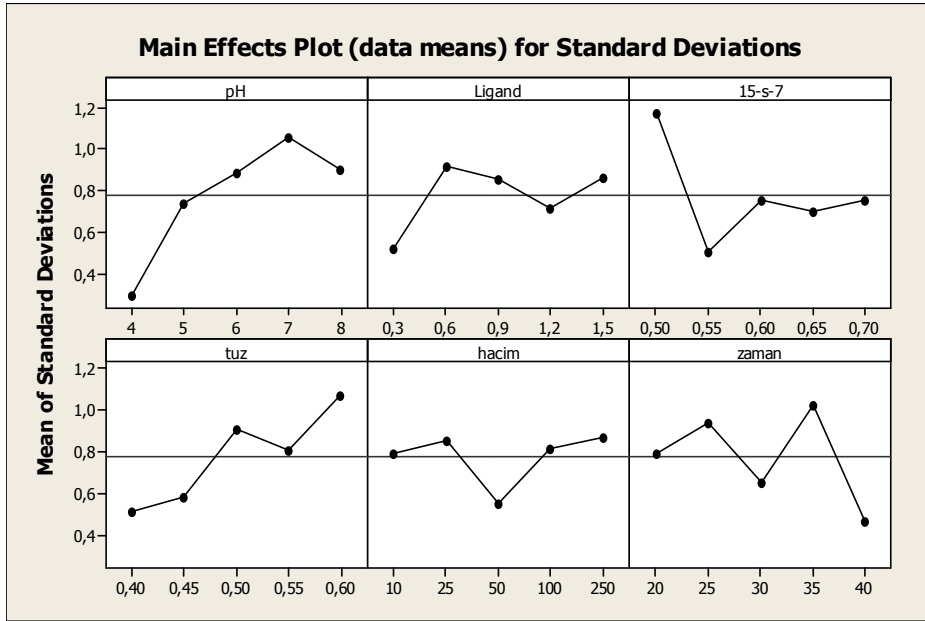
Çizelge 4.8'deki S/N, ortalama ve standart sapma değerlendirmelerinin grafiksel gösterimi Şekil 4.7-4.9'de verildi. Çizelge 4.8 ve Şekil 4.7'deki S/N değerlerine göre en yüksek performansı veren seviyeler $A_3B_3C_5D_2E_5F_4$ kombinasyonu olarak belirlendi. Bu kombinasyon kullanılarak tahmini değer 95,07 olarak bulundu. $A_3B_3C_5D_2E_5F_4$ kombinasyonu, pH:6, ligand miktarı:0,9 mmol/L, Tergitol 15-s-7: 0,70 (m/v), tuz:0,45 mol/L, hacim: 10 mL 1 ppm, zaman: 35 dk şeklindedir.



Şekil 4.7. Cd(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin S/N oranı için sonuçlar



Şekil 4.8. Cd(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin ortalamaları için sonuçlar



Şekil 4.9. Cd(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin standart sapması için sonuçlar

Çizelge 4.9. Cd(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deney sonuçlarının Anova çizelgesi program çıktısı

General Linear Model: geri kazanıml versus pH; Ligand;						
...						
Factor	Type	Levels	Values			
pH	fixed	5	4; 5; 6; 7; 8			
Ligand	fixed	5	0,3; 0,6; 0,9; 1,2; 1,5			
15-s-7	fixed	5	0,50; 0,55; 0,60; 0,65; 0,70			
tuz	fixed	5	0,40; 0,45; 0,50; 0,55; 0,60			
hacim	fixed	5	10; 25; 50; 100; 250			
zaman	fixed	5	20; 25; 30; 35; 40			
Analysis of Variance for geri kazanıml, using Adjusted SS for Tests						
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
pH	4	6158,6	6158,6	1539,7	1833,19	0,000
Ligand	4	4845,9	4845,9	1211,5	1442,43	0,000
15-s-7	4	2350,5	2350,5	587,6	699,67	0,000
tuz	4	979,9	979,9	245,0	291,69	0,000
hacim	4	7942,9	7942,9	1985,7	2364,28	0,000
zaman	4	2719,6	2719,6	679,9	809,51	0,000
Error	25	21,0	21,0	0,8		
Total	49	25018,4				
S = 0,916450 R-Sq = 99,92% R-Sq(adj) = 99,84%						

ANOVA tablosundaki p değerleri 0,000..... olarak görülmektedir. H_0 hipotezi $\alpha=0,05$ ve $\alpha=0,01$ anlamlılık düzeyinde $p < \alpha$ olduğu için reddedilir. Bu sonuçlara göre tüm faktörlerin % geri kazanım üzerinde etkisi olduğu görülmektedir. F değerlerine bakılarak parametreler etki derecelerine göre sıralandığında hacim, pH, ligand, zaman ve Tergitol 15-s-7 ve tuz şeklinde olduğu görüldü.

4.2.1.1. Kadmiyum (II) için Tergitol 15-s-7 ile doğrulama deneyinin yapılması

MINITAB çıktısına göre faktör seviyeleri olarak $A_4B_4C_5D_3E_3F_5$ öngörölmüşü. Bu kombinasyona göre yeniden 5 deney yapılarak % geri kazanım değerleri bulunarak sonuçlar değerlendirilmiştir. Buna göre;

1. % Geri Kazanım: 90,04
2. % Geri Kazanım: 91,89
3. % Geri Kazanım: 95,84
4. % Geri Kazanım: 92,56
5. % Geri Kazanım: 94,42

Ortalama geri kazanım değeri % 92,90'dir. Program çıktısında tahmin edilen ortalama geri kazanım değeri 95,07'dir. Önerilen kombinasyonla bu değere göre daha yüksek bir geri kazanıma ulaşıldı. Doğrulama deneyi sonucu ile analiz sonuçlarının uyumlu olduğu görüldü.

4.2.2. Kadmiyum (II) için Tergitol 15-s-9 Kullanılarak Elde Edilen Optimum Şartlar

Çizelge 4.10'da Cd(II) iyonunun Tergitol 15-s-9 ile L_{25} ortogonal dizinine göre yapılan deneylerin parametreleri, seviyeleri ve % geri kazanım değerleri ve ortalamaları bir arada verildi. Çizelge 4.11'de ise Cd(II) iyonunun Tergitol 15-s-9 ile Minitab 14 program çıktısı verildi.

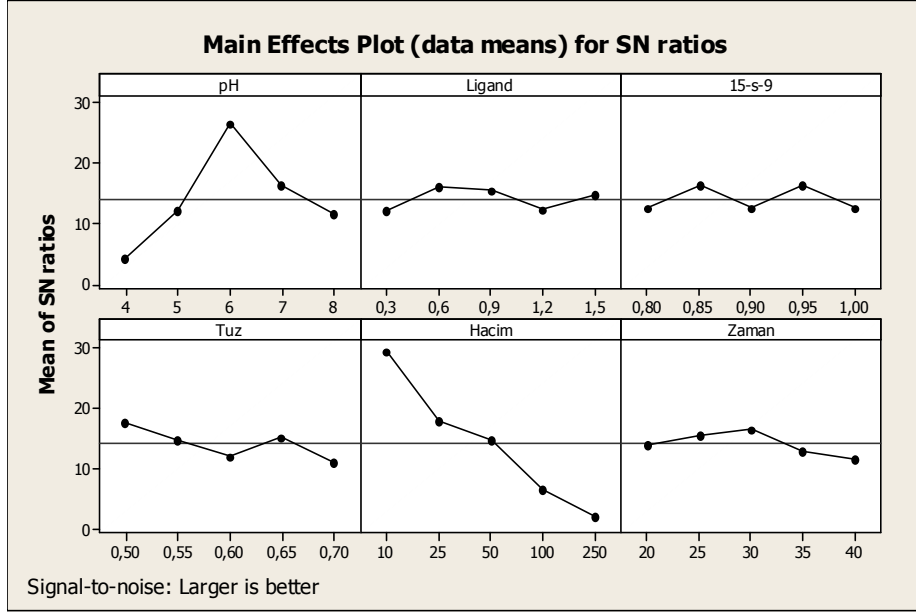
Çizelge 4.10. L₂₅ ortogonal dizinine göre Cd(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneyler ve sonuçları

Deney No	Parametreler ve Seviyeleri						% Geri kazanım		
	pH	Ligand Miktarı	Yüzeysel Aktif Madde	Tuz Derişimi	Hacim	Zaman	1.Deney	2.Deney	Ort.
1.	1	1	1	1	1	1	0,40	0,38	0,39
2.	1	2	2	2	2	2	1,26	1,62	1,44
3.	1	3	3	3	3	3	1,80	1,68	1,74
4.	1	4	4	4	4	4	2,54	2,68	2,61
5.	1	5	5	5	5	5	4,23	4,71	4,47
6.	2	1	2	3	4	5	3,50	3,76	3,63
7.	2	2	3	4	5	1	29,12	27,79	28,45
8.	2	3	4	5	1	2	1,30	1,16	1,23
9.	2	4	5	1	2	3	2,34	2,22	2,28
10.	2	5	1	2	3	4	3,80	3,52	3,66
11.	3	1	3	5	2	4	3,40	3,74	3,57
12.	3	2	4	1	3	5	39,82	42,02	40,92
13.	3	3	5	2	4	1	32,78	34,28	33,53
14.	3	4	1	3	5	2	80,56	81,88	81,22
15.	3	5	2	4	1	3	10,81	10,55	10,68
16.	4	1	4	2	5	3	54,13	58,23	56,18
17.	4	2	5	3	1	4	1,30	1,10	1,20
18.	4	3	1	4	2	5	2,42	2,26	2,34
19.	4	4	2	5	3	1	4,98	5,46	5,22
20.	4	5	3	1	4	2	16,20	15,60	15,90
21.	5	1	5	4	3	2	3,82	3,30	3,56
22.	5	2	1	5	4	3	5,83	5,41	5,62
23.	5	3	2	1	5	4	44,16	43,06	43,61
24.	5	4	3	2	1	5	0,50	0,54	0,52
25.	5	5	4	3	2	1	1,72	1,68	1,70

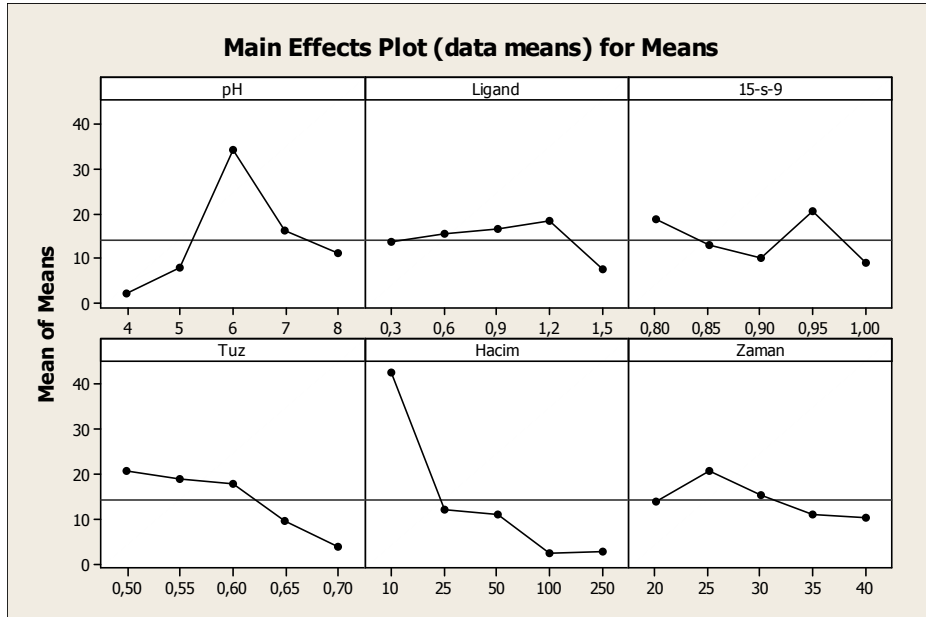
Çizelge 4.11. Cd(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin Minitab program çıktısı

Taguchi Analysis: Geri Kazanım; Geri Kazanım versus pH; Ligand; 15-s-9; ...						
Response Table for Signal to Noise Ratios						
Larger is better						
Level	pH	Ligand	15-s-9	Tuz	Hacim	Zaman
1	4,17	11,99	12,72	17,60	29,60	14,065
2	12,08	16,15	16,37	14,80	17,80	15,579
3	26,50	15,44	12,64	12,05	14,71	16,493
4	16,43	12,46	16,38	15,26	6,62	12,976
5	11,52	14,68	12,62	11,01	1,99	11,610
Delta	22,33	4,16	3,76	6,59	27,61	4,883
Rank	2	5	6	3	1	4
Response Table for Means						
Level	pH	Ligand	15-s-9	Tuz	Hacim	Zaman
1	2,13	13,47	18,65	20,620	42,79	13,86
2	7,85	15,53	12,92	19,066	12,26	20,67
3	33,98	16,49	10,04	17,898	11,02	15,30
4	16,17	18,37	20,53	9,529	2,27	10,93
5	11,00	7,28	9,01	4,022	2,80	10,38
Delta	31,85	11,09	11,52	16,598	40,52	10,29
Rank	2	5	4	3	1	6
Response Table for Standard Deviations						
Level	pH	Ligand	15-s-9	Tuz	Hacim	Zaman
1	0,15839	0,74105	0,31113	0,57134	1,17804	0,47659
2	0,30123	0,63781	0,34790	0,88813	0,41295	0,41578
3	0,79479	0,42709	0,34365	0,27436	0,50912	0,70994
4	0,78347	0,29698	0,93621	0,34083	0,14425	0,29133
5	0,29981	0,23476	0,39881	0,26304	0,09334	0,44406
Delta	0,63640	0,50629	0,62508	0,62508	1,08470	0,41861
Rank	2	5	3	4	1	6
Taguchi Analysis: Geri Kazanım; Geri Kazanım versus pH; Ligand; 15-s-9; ...						
Predicted values						
S/N Ratio	Mean	StDev	Log(StDev)			
47,3972	85,82	1,85545	0,933949			
Factor levels for predictions						
pH	Ligand	15-s-9	Tuz	Hacim	Zaman	
6	1,2	0,95	0,50	10	25	

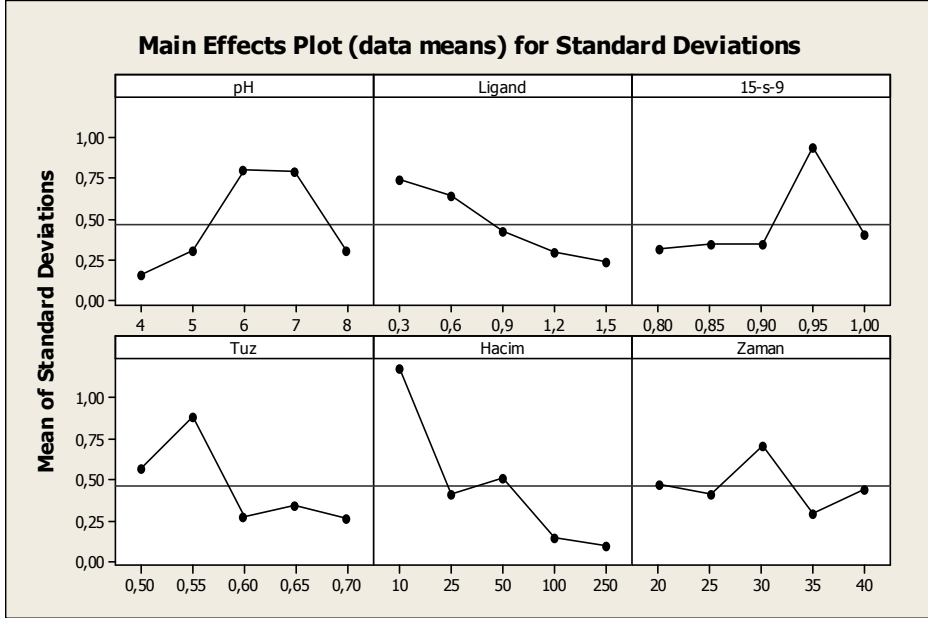
Çizelge 4.11'deki S/N, ortalama ve standart sapma değerlendirmelerinin grafiksel gösterimi Şekil 4.10-4.12'de verildi. Çizelge 4.11 ve Şekil 4.11'deki ortalama değerlerine göre en yüksek performansı veren seviyeler $A_3B_4C_4D_1E_5F_2$ kombinasyonu olarak belirlendi. Bu kombinasyon kullanılarak tahmini değer 85,82 olarak bulundu. $A_3B_4C_4D_1E_5F_2$ kombinasyonu, pH:6, ligand miktarı:1,2 mmol/L, Tergitol 15-s-9: 0,95 (m/v), tuz:0,50 mol/L, hacim: 10 mL 1 ppm, zaman: 25 dk şeklindedir.



Şekil 4.10. Cd(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin S/N oranı için sonuç tablosu



Şekil 4.11. Cd(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin ortalamaları için sonuç tablosu



Şekil 4.12. Cd(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin standart sapması için sonuç tablosu

Çizelge 4.12. Cd(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deney sonuçlarının Anova çizelgesi program çıktısı

General Linear Model: Geri Kazanım 1 versus pH; Ligand; ...						
Factor	Type	Levels	Values			
pH	fixed	5	4; 5; 6; 7; 8			
Ligand	fixed	5	0,3; 0,6; 0,9; 1,2; 1,5			
15-s-9	fixed	5	0,80; 0,85; 0,90; 0,95; 1,00			
Tuz	fixed	5	0,50; 0,55; 0,60; 0,65; 0,70			
Hacim	fixed	5	10; 25; 50; 100; 250			
Zaman	fixed	5	20; 25; 30; 35; 40			
Analysis of Variance for Geri Kazanım 1, using Adjusted SS for Tests						
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
pH	4	5914,98	5914,98	1478,74	2425,37	0,000
Ligand	4	727,88	727,88	181,97	298,46	0,000
15-s-9	4	1057,43	1057,43	264,36	433,59	0,000
Tuz	4	2039,76	2039,76	509,94	836,38	0,000
Hacim	4	11033,86	11033,86	2758,46	4524,31	0,000
Zaman	4	684,99	684,99	171,25	280,87	0,000
Error	25	15,24	15,24	0,61		
Total	49	21474,14				
S = 0,780832 R-Sq = 99,93% R-Sq(adj) = 99,86%						

ANOVA tablosundaki p değerleri 0,000..... olarak görülmektedir. H₀ hipotezi $\alpha=0,05$ ve $\alpha=0,01$ anlamlılık düzeyinde $p < \alpha$ olduğu için reddedilir. Bu sonuçlara göre tüm faktörlerin % geri kazanım üzerinde etkisi olduğu görülmektedir. F değerlerine bakılarak parametreler etki derecelerine göre sıralandığında hacim, pH, tuz, Tergitol 15-s-9, ligand ve zaman şeklinde olduğu görüldü.

4.2.2.1. Kadmiyum (II) için Tergitol 15-s-9 ile doğrulama deneyinin yapılması

MINITAB çıktısına göre faktör seviyeleri olarak A₃B₄C₄D₁E₅F₂ öngörüldü. Bu kombinasyona göre yeniden 5 deney yapılarak % geri kazanım değerleri bulunarak sonuçlar değerlendirildi. Buna göre;

1. % Geri Kazanım: 84,15
2. % Geri Kazanım: 88,35
3. % Geri Kazanım: 91,95
4. % Geri Kazanım: 83,24

5. % Geri Kazanım: 89,85

Ortalama geri kazanım değeri % 87,51'dir. Program çıktısında tahmin edilen ortalama geri kazanım değeri % 85,82' dir. Önerilen kombinasyonla bu değere göre daha yüksek bir geri kazanıma ulaşıldı. Doğrulama deneyi sonucu ile analiz sonuçlarının uyumlu olduğu görüldü.

4.3. Kurşun (II) için Optimum Şartlar

4.3.1. Kurşun (II) için Tergitol 15-s-7 Kullanılarak Elde Edilen Optimum Şartlar

Çizelge 4.13’de Pb(II) iyonunun Tergitol 15-s-7 ile L_{25} ortogonal dizinine göre yapılan deneylerin parametreleri, seviyeleri ve % geri kazanım değerleri ve ortalamaları bir arada verildi. Çizelge 4.14’de ise Pb(II) iyonunun Tergitol 15-s-7 ile Minitab 14 program çıktısı verildi.

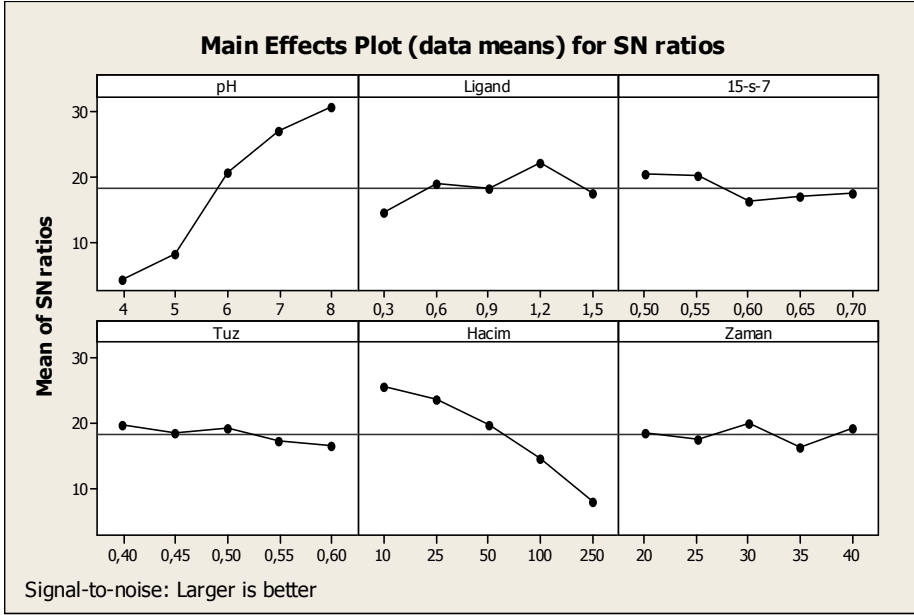
Çizelge 4.13. L₂₅ ortogonal dizinine göre Pb(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneyler ve sonuçlar

Deney No	Parametreler ve Seviyeleri						% Geri kazanım		
	pH	Ligand Miktarı	Yüzey Aktif Madde	Tuz Derişimi	Hacim	Zaman	1.Deney	2.Deney	Ort.
1.	1	1	1	1	1	1	0,45	0,55	0,50
2.	1	2	2	2	2	2	1,45	1,35	1,40
3.	1	3	3	3	3	3	1,96	2,24	2,10
4.	1	4	4	4	4	4	3,05	2,95	3,00
5.	1	5	5	5	5	5	2,92	2,78	2,85
6.	2	1	2	3	4	5	4,71	4,89	4,80
7.	2	2	3	4	5	1	4,79	4,61	4,70
8.	2	3	4	5	1	2	0,53	0,47	0,50
9.	2	4	5	1	2	3	2,98	4,02	3,50
10.	2	5	1	2	3	4	2,95	2,85	2,90
11.	3	1	3	5	2	4	2,42	2,38	2,40
12.	3	2	4	1	3	5	14,98	17,02	16,00
13.	3	3	5	2	4	1	19,11	19,89	19,50
14.	3	4	1	3	5	2	50,48	54,12	52,30
15.	3	5	2	4	1	3	4,28	3,72	4,00
16.	4	1	4	2	5	3	36,10	38,30	37,20
17.	4	2	5	3	1	4	5,93	6,47	6,20
18.	4	3	1	4	2	5	19,20	18,20	18,70
19.	4	4	2	5	3	1	44,37	42,03	43,20
20.	4	5	3	1	4	2	34,01	33,19	33,60
21.	5	1	5	4	3	2	18,75	20,45	19,60
22.	5	2	1	5	4	3	88,24	86,76	87,50
23.	5	3	2	1	5	4	90,13	93,07	91,60
24.	5	4	3	2	1	5	15,79	14,21	15,00
25.	5	5	4	3	2	1	20,75	21,25	21,00

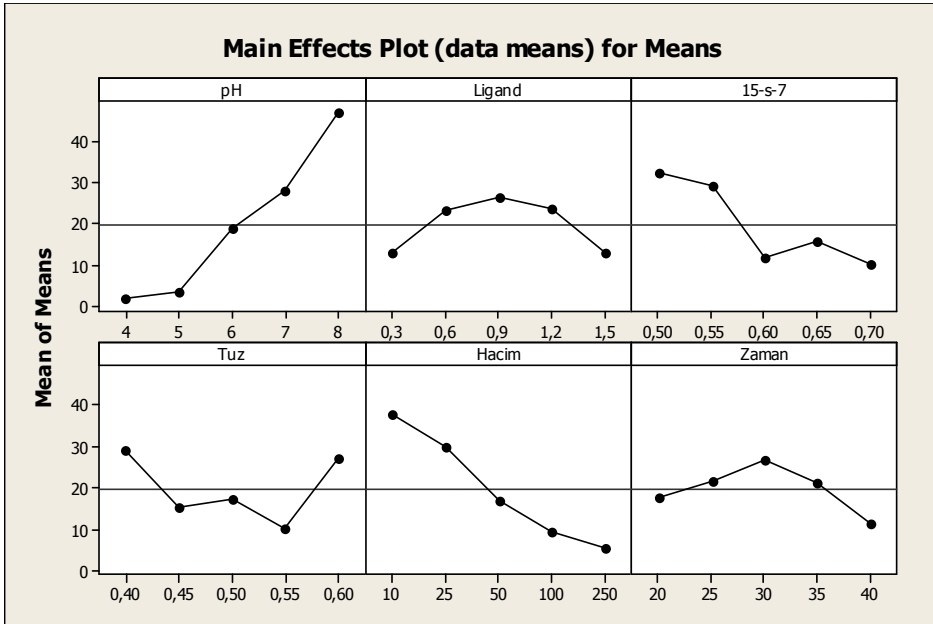
Çizelge 4.14. Pb(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin Minitab program çıktısı

Taguchi Analysis: geri kazanım; geri kazanım versus pH; Ligand; 15-s-7; ...						
Response Table for Signal to Noise Ratios						
Larger is better						
Level	pH	Ligand	15-s-7	Tuz	Hacim	Zaman
1	4,35	14,46	20,34	19,65	25,50	18,45
2	8,17	19,01	20,09	18,57	23,66	17,51
3	20,75	18,16	16,29	19,33	19,64	19,84
4	27,18	22,13	17,07	17,24	14,59	16,29
5	30,77	17,46	17,42	16,43	7,81	19,13
Delta	26,41	7,67	4,06	3,21	17,69	3,55
Rank	1	3	4	6	2	5
Response Table for Means						
Level	pH	Ligand	15-s-7	Tuz	Hacim	Zaman
1	1,97	12,90	32,38	29,04	37,73	17,78
2	3,28	23,16	29,00	15,20	29,68	21,48
3	18,84	26,48	11,56	17,28	16,76	26,86
4	27,78	23,40	15,54	10,00	9,40	21,22
5	46,94	12,87	10,33	27,29	5,24	11,47
Delta	44,97	13,61	22,05	19,04	32,49	15,39
Rank	1	6	3	4	2	5
Response Table for Standard Deviations						
Level	pH	Ligand	15-s-7	Tuz	Hacim	Zaman
1	0,1018	0,5968	0,8938	0,9815	1,2869	0,5515
2	0,2206	0,6138	0,8655	0,6732	0,4752	0,8938
3	0,9984	0,7156	0,4101	0,7269	0,9136	0,7863
4	0,9758	1,2304	0,6930	0,5006	0,3790	0,5261
5	1,1597	0,2998	0,5940	0,5742	0,4016	0,6986
Delta	1,0578	0,9306	0,4837	0,4808	0,9079	0,3677
Rank	1	2	4	5	3	6
Taguchi Analysis: geri kazanım; geri kazanım versus pH; Ligand; 15-s-7; ...						
Predicted values						
S/N Ratio	Mean	StDev	Log(StDev)			
47,0190	97,54	2,8822	2,7456			
Factor levels for predictions						
pH	Ligand	15-s-7	Tuz	Hacim	Zaman	
5	1,2	0,50	0,40	10	30	

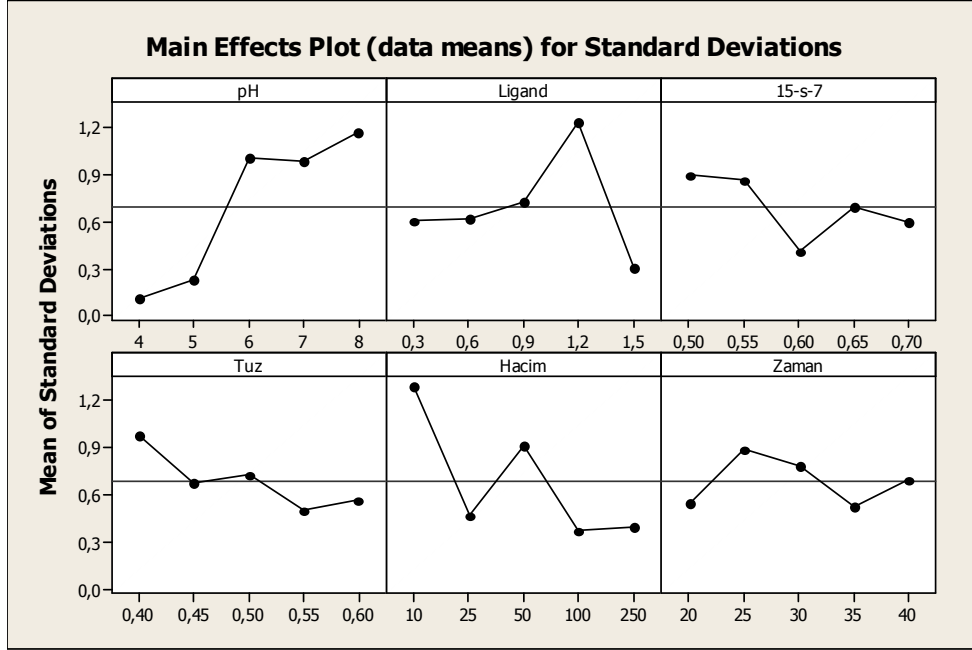
Çizelge 4.14'deki S/N, ortalama ve standart sapma değerlendirmelerinin grafiksel gösterimi Şekil 4.13-4.15'de verildi. Çizelge 4.14 ve Şekil 4.13'deki S/N değerlerine göre en yüksek performansı veren seviyeler $A_5B_4C_1D_1E_5F_3$ kombinasyonu olarak belirlendi. Bu kombinasyon kullanılarak tahmini değer 97,54 olarak bulundu. $A_5B_4C_1D_1E_5F_3$ kombinasyonu, pH:5, ligand miktarı:1,2 mmol/L, Tergitol 15-s-7: 0,50 (m/v), tuz:0,40 mol/L, hacim: 10 mL 10 ppm, zaman: 30 dk şeklindedir.



Şekil 4.13. Pb(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin S/N oranı için sonuçlar



Şekil 4.14. Pb(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin ortalamaları için sonuçlar



Şekil 4.15. Pb(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin standart sapması için sonuçlar

Çizelge 4.15. Pb(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deney sonuçlarının Anova çizelgesi program çıktısı

General Linear Model: geri kazanıml versus pH; Ligand; ...						
Factor	Type	Levels	Values			
pH	fixed	5	4; 5; 6; 7; 8			
Ligand	fixed	5	0,3; 0,6; 0,9; 1,2; 1,5			
15-s-7	fixed	5	0,50; 0,55; 0,60; 0,65; 0,70			
Tuz	fixed	5	0,40; 0,45; 0,50; 0,55; 0,60			
Hacim	fixed	5	10; 25; 50; 100; 250			
Zaman	fixed	5	20; 25; 30; 35; 40			
Analysis of Variance for geri kazanıml, using Adjusted SS for Tests						
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
pH	4	13919,9	13919,9	3480,0	3597,05	0,000
Ligand	4	1645,0	1645,0	411,2	425,08	0,000
15-s-7	4	4186,2	4186,2	1046,5	1081,74	0,000
Tuz	4	2650,2	2650,2	662,6	684,84	0,000
Hacim	4	7484,9	7484,9	1871,2	1934,16	0,000
Zaman	4	1281,4	1281,4	320,4	331,14	0,000
Error	25	24,2	24,2	1,0		
Total	49	31191,8				
S = 0,983593 R-Sq = 99,92% R-Sq(adj) = 99,85%						

ANOVA tablosundaki p değerleri 0,000..... olarak görülmektedir. H0 hipotezi $\alpha=0,05$ ve $\alpha=0,01$ anlamlılık düzeyinde $p < \alpha$ olduğu için reddedilir. Bu sonuçlara göre tüm faktörlerin % geri kazanım üzerinde etkisi olduğu görülmektedir. F değerlerine bakılarak parametreler etki derecelerine göre sıralandığında pH, hacim, Tergitol 15-s-7, tuz, ligand ve zaman şeklinde olduğu görüldü.

4.3.1.1. Kurşun (II) için Tergitol 15-s-7 ile doğrulama deneyinin yapılması

MINITAB çıktısına göre faktör seviyeleri olarak $A_5B_4C_1D_1E_5F_3$ öngörüldü. Bu kombinasyona göre yeniden 5 deney yapılarak % geri kazanım değerleri bulunarak sonuçlar değerlendirildi. Buna göre;

1. % Geri Kazanım: 94,27
2. % Geri Kazanım: 94,82
3. % Geri Kazanım: 96,23
4. % Geri Kazanım: 95,32

5. % Geri Kazanım: 98,76

Ortalama geri kazanım değeri : % 95,88 program çıktısında tahmin edilen ortalama geri kazanım değeri: 97,54'dür. Önerilen kombinasyonla bu değere göre daha yüksek bir geri kazanıma ulaşılmıştır. Doğrulama deneyi sonucu ile analiz sonuçlarının uyumlu olduğu görülmektedir.

4.3.2. Kurşun (II) için Tergitol 15-s-9 Kullanılarak Elde Edilen Optimum Şartlar

Çizelge 4.16'de Pb(II) iyonunun Tergitol 15-s-9 ile L₂₅ ortogonal dizinine göre yapılan deneylerin parametreleri, seviyeleri ve % geri kazanım değerleri ve ortalamaları bir arada verildi. Çizelge 4.17'de ise Pb(II) iyonunun Tergitol 15-s-9 ile Minitab 14 program çıktısı verildi.

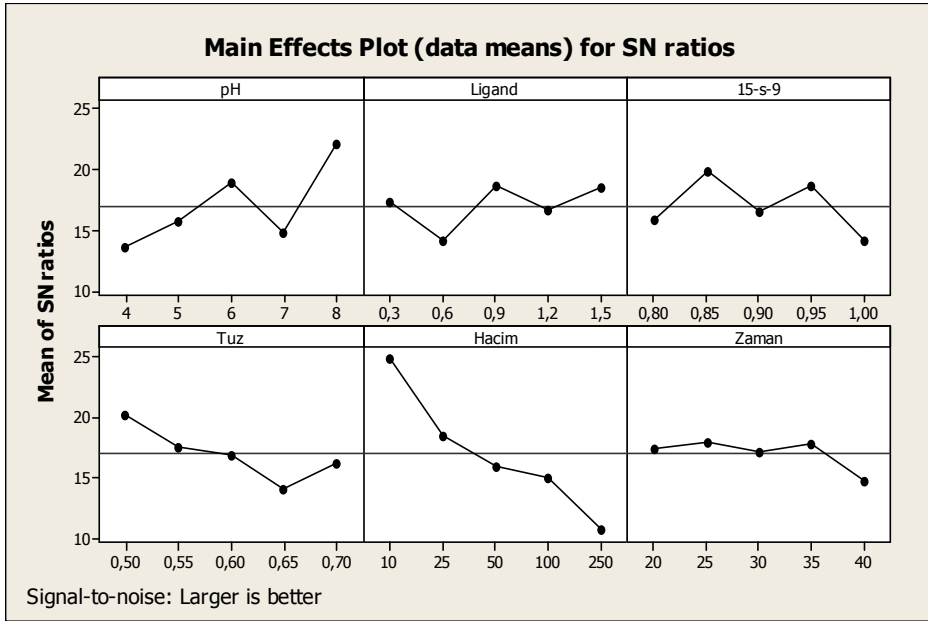
Çizelge 4.16. L₂₅ ortogonal dizinine göre Pb(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneyler ve sonuçları

Deney No	Parametreler ve Seviyeleri						% Geri kazanım		
	pH	Ligand Miktarı	Yüzey Aktif Madde	Tuz Derişimi	Hacim	Zaman	1.Deney	2.Deney	Ort.
1.	1	1	1	1	1	1	3,15	3,25	3,20
2.	1	2	2	2	2	2	4,23	4,71	4,47
3.	1	3	3	3	3	3	5,05	4,75	4,90
4.	1	4	4	4	4	4	4,98	5,42	5,20
5.	1	5	5	5	5	5	6,89	7,31	7,10
6.	2	1	2	3	4	5	8,05	7,75	7,90
7.	2	2	3	4	5	1	7,81	7,59	7,70
8.	2	3	4	5	1	2	4,92	4,00	4,46
9.	2	4	5	1	2	3	4,69	5,03	4,86
10.	2	5	1	2	3	4	6,04	6,98	6,51
11.	3	1	3	5	2	4	7,10	6,70	6,90
12.	3	2	4	1	3	5	8,00	7,10	7,55
13.	3	3	5	2	4	1	9,86	9,98	9,92
14.	3	4	1	3	5	2	19,40	20,80	20,10
15.	3	5	2	4	1	3	4,95	5,65	5,30
16.	4	1	4	2	5	3	19,14	17,86	18,50
17.	4	2	5	3	1	4	1,35	1,65	1,50
18.	4	3	1	4	2	5	2,20	3,00	2,60
19.	4	4	2	5	3	1	5,98	6,22	6,10
20.	4	5	3	1	4	2	10,82	12,38	11,60
21.	5	1	5	4	3	2	6,85	6,35	6,60
22.	5	2	1	5	4	3	9,24	8,36	8,80
23.	5	3	2	1	5	4	84,34	81,26	82,80
24.	5	4	3	2	1	5	4,30	4,90	4,60
25.	5	5	4	3	2	1	15,20	14,40	14,80

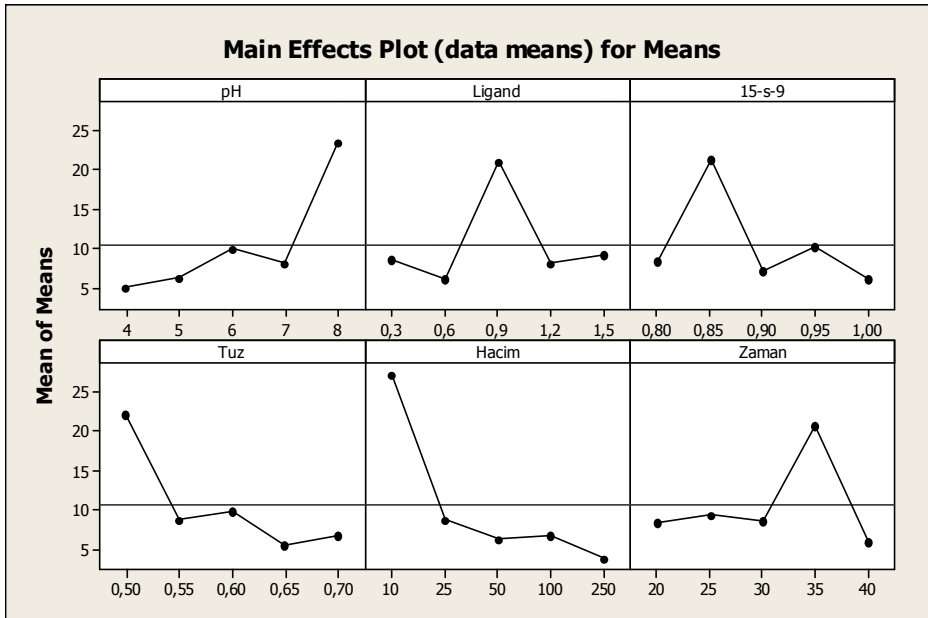
Çizelge 4.17. Pb(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin Minitab program çıktısı

Taguchi Analysis: Geri kazanım; Geri kazanım versus pH; Ligand; 15-s-9; ...						
Response Table for Signal to Noise Ratios						
Larger is better						
Level	pH	Ligand	15-s-9	Tuz	Hacim	Zaman
1	13,63	17,30	15,84	20,18	24,89	17,37
2	15,69	14,09	19,88	17,53	18,45	17,89
3	18,94	18,58	16,54	16,91	15,92	17,22
4	14,73	16,59	18,68	14,16	14,97	17,80
5	22,04	18,45	14,08	16,24	10,79	14,73
Delta	8,40	4,49	5,80	6,02	14,10	3,16
Rank	2	5	4	3	1	6
Response Table for Means						
Level	pH	Ligand	15-s-9	Tuz	Hacim	Zaman
1	4,97	8,62	8,24	22,00	27,24	8,34
2	6,29	6,00	21,31	8,80	8,68	9,45
3	9,95	20,94	7,14	9,84	6,33	8,47
4	8,06	8,17	10,10	5,48	6,73	20,58
5	23,52	9,06	5,80	6,67	3,81	5,95
Delta	18,55	14,93	15,32	16,52	23,43	14,63
Rank	2	5	4	3	1	6
Response Table for Standard Deviations						
Level	pH	Ligand	15-s-9	Tuz	Hacim	Zaman
1	0,2461	0,3649	0,5827	0,8457	0,9051	0,2093
2	0,3847	0,3932	0,6788	0,4837	0,4667	0,6873
3	0,4978	0,7382	0,4356	0,4384	0,4073	0,4950
4	0,5911	0,4271	0,6138	0,3762	0,3988	0,7297
5	0,8287	0,6251	0,2376	0,4045	0,3705	0,4271
Delta	0,5827	0,3734	0,4412	0,4695	0,5346	0,5204
Rank	1	6	5	4	2	3
Taguchi Analysis: Geri kazanım; Geri kazanım versus pH; Ligand; 15-s-9; ...						
Predicted values						
S/N Ratio	Mean	StDev	Log(StDev)			
38,3561	82,80	2,1779	0,7784			
Factor levels for predictions						
pH	Ligand	15-s-9	Tuz	Hacim	Zaman	
8	0,9	0,85	0,50	10	35	

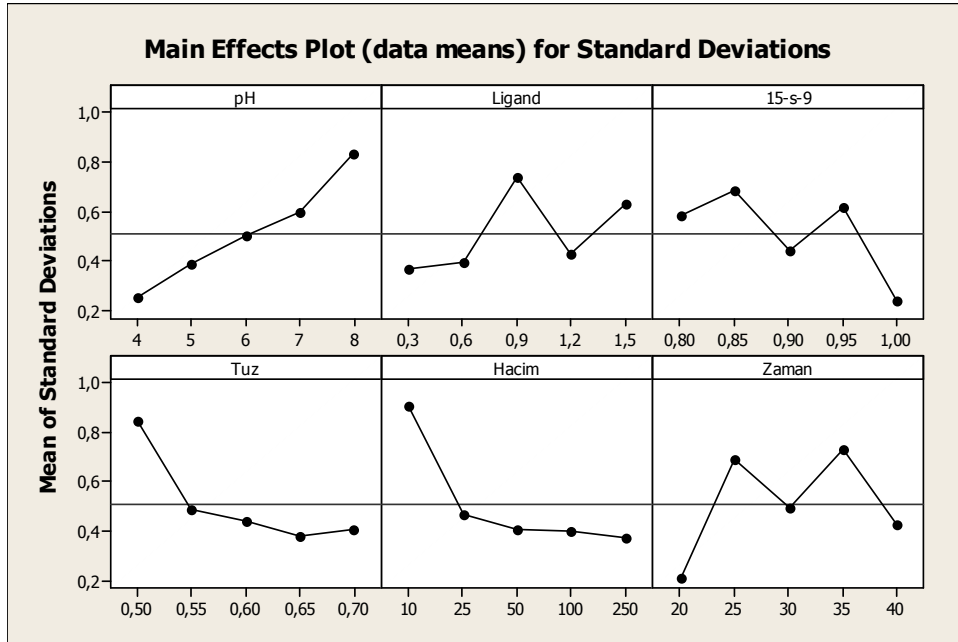
Çizelge 4.17'deki S/N, ortalama ve standart sapma değerlendirmelerinin grafiksel gösterimi Şekil 4.13-4.15'de verildi. Çizelge 4.17 ve Şekil 4.17'deki ortalama değerlerine göre en yüksek performansı veren seviyeler $A_5B_3C_2D_1E_5F_4$ kombinasyonu olarak belirlendi. Bu kombinasyon kullanılarak tahmini değer 82,80 olarak bulundu. $A_5B_3C_2D_1E_5F_4$ kombinasyonu, pH:8, ligand miktarı:0,9 mmol/L, Tergitol 15-s-9: 0,85 (m/v), tuz:0,50 mol/L, hacim: 10 mL 10 ppm, zaman: 35 dk şeklindedir.



Şekil 4.16. Pb(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin S/N oranı için sonuçlar



Şekil 4.17. Pb(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin ortalamaları için sonuçlar



Şekil 4.18. Pb(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin standart sapması için sonuçlar

Çizelge 4.18. Pb(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deney sonuçlarının Anova tablosu program çıktısı

General Linear Model: Geri kazanım 1 versus pH; Ligand;						
...						
Factor	Type	Levels	Values			
pH	fixed	5	4; 5; 6; 7; 8			
Ligand	fixed	5	0,3; 0,6; 0,9; 1,2; 1,5			
15-s-9	fixed	5	0,80; 0,85; 0,90; 0,95; 1,00			
Tuz	fixed	5	0,50; 0,55; 0,60; 0,65; 0,70			
Hacim	fixed	5	10; 25; 50; 100; 250			
Zaman	fixed	5	20; 25; 30; 35; 40			
Analysis of Variance for Geri kazanım 1, using Adjusted SS for Tests						
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
pH	4	2240,49	2240,49	560,12	1245,32	0,000
Ligand	4	1401,29	1401,29	350,32	778,87	0,000
15-s-9	4	1537,58	1537,58	384,39	854,62	0,000
Tuz	4	1754,58	1754,58	438,65	975,24	0,000
Hacim	4	3598,53	3598,53	899,63	2000,14	0,000
Zaman	4	1322,04	1322,04	330,51	734,82	0,000
Error	25	11,24	11,24	0,45		
Total	49	11865,75				
S = 0,670659 R-Sq = 99,91% R-Sq(adj) = 99,81%						

ANOVA tablosundaki p değerleri 0,000..... olarak görülmektedir. H0 hipotezi $\alpha=0,05$ ve $\alpha=0,01$ anlamlılık düzeyinde $p < \alpha$ olduğu için reddedilir. Bu sonuçlara göre tüm faktörlerin % geri kazanım üzerinde etkisi olduğu görülmektedir. F değerlerine bakılarak parametreler etki derecelerine göre sıralandığında hacim, pH, tuz, Tergitol 15-s-9, ligand ve zaman şeklinde olduğu görüldü.

4.3.2.1. Kurşun (II) için Tergitol 15-s-9 ile doğrulama deneyinin yapılması

MINITAB çıktısına göre faktör seviyeleri olarak $A_5B_3C_2D_1E_5F_4$ öngörüldü. Bu kombinasyona göre yeniden 5 deney yapılarak % geri kazanım değerleri bulunarak sonuçlar değerlendirildi. Buna göre;

1. % Geri Kazanım: 85,24
2. % Geri Kazanım: 86,20
3. % Geri Kazanım: 82,92
4. % Geri Kazanım: 83,40
5. % Geri Kazanım: 86,24

Ortalama geri kazanım değeri % 84,80'dir. Program çıktısında tahmin edilen ortalama geri kazanım değeri % 82,80'dir. Önerilen kombinasyonla bu değerle aynı sonuç elde edildi. Doğrulama deneyi sonucu ile analiz sonuçlarının uyumlu olduğu görüldü.

4.4. Kobalt (II) için Optimum Şartlar

4.4.1. Kobalt (II) için Tergitol 15-s-7 Kullanılarak Elde Edilen Optimum Şartlar

Çizelge 4.19'de Co(II) iyonunun Tergitol 15-s-7 ile L_{25} ortogonal dizinine göre yapılan deneylerin parametreleri, seviyeleri ve % geri kazanım değerleri ve ortalamaları bir arada verildi. Çizelge 4.20'de ise Co(II) iyonunun Tergitol 15-s-7 ile Minitab 14 program çıktısı verildi.

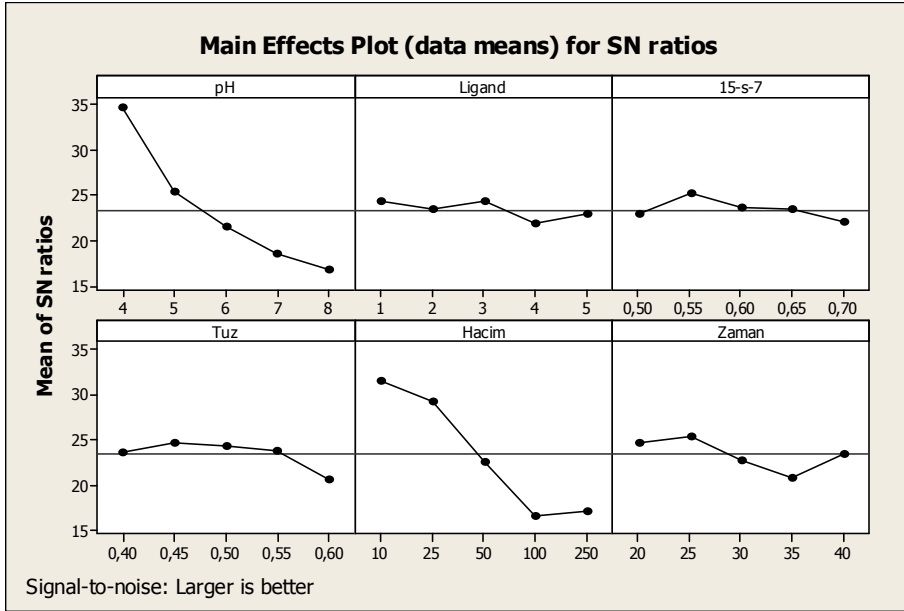
Çizelge 4.19. L₂₅ ortogonal dizinine göre Co(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneyler ve sonuçları

Deney No	Parametreler ve Seviyeleri						% Geri kazanım		
	pH	Ligand Miktarı	Yüzey Aktif Madde	Tuz Derişimi	Hacim	Zaman	1.Deney	2.Deney	Ort.
1.	1	1	1	1	1	1	30,90	34,80	32,85
2.	1	2	2	2	2	2	43,60	44,90	44,25
3.	1	3	3	3	3	3	61,20	54,30	57,75
4.	1	4	4	4	4	4	69,70	71,30	70,50
5.	1	5	5	5	5	5	82,90	81,80	82,35
6.	2	1	2	3	4	5	55,95	52,65	54,30
7.	2	2	3	4	5	1	60,08	57,52	58,80
8.	2	3	4	5	1	2	8,00	10,40	9,20
9.	2	4	5	1	2	3	5,85	5,55	5,70
10.	2	5	1	2	3	4	11,50	14,50	13,00
11.	3	1	3	5	2	4	3,10	3,50	3,30
12.	3	2	4	1	3	5	11,45	11,15	11,30
13.	3	3	5	2	4	1	31,00	28,00	29,50
14.	3	4	1	3	5	2	33,60	35,20	34,40
15.	3	5	2	4	1	3	8,50	5,50	7,00
16.	4	1	4	2	5	3	26,32	24,48	25,40
17.	4	2	5	3	1	4	2,75	3,05	2,90
18.	4	3	1	4	2	5	4,50	4,30	4,40
19.	4	4	2	5	3	1	6,70	6,50	6,60
20.	4	5	3	1	4	2	21,90	20,00	20,95
21.	5	1	5	4	3	2	7,40	8,00	7,70
22.	5	2	1	5	4	3	8,90	8,50	8,70
23.	5	3	2	1	5	4	19,50	17,90	18,70
24.	5	4	3	2	1	5	3,20	3,40	3,30
25.	5	5	4	3	2	1	3,95	3,65	3,80

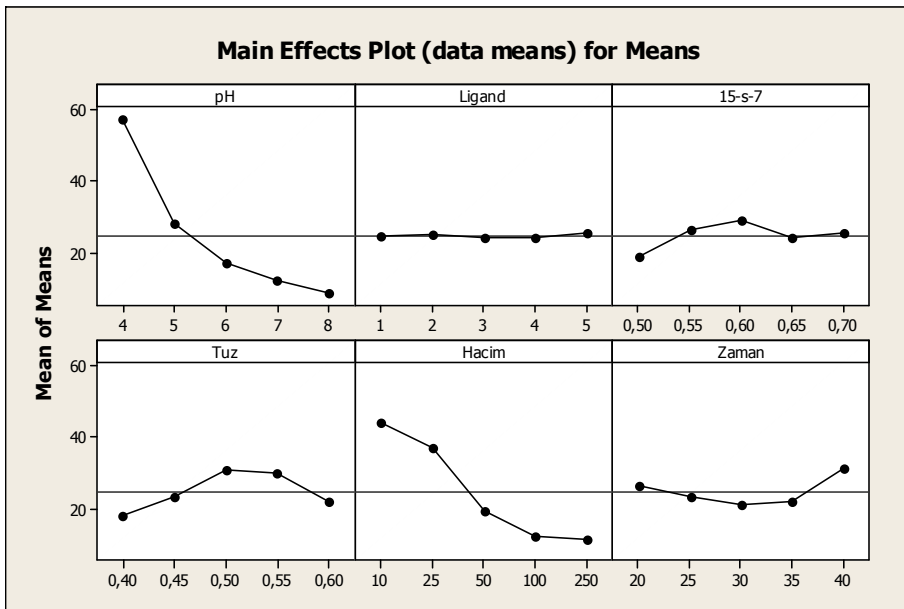
Çizelge 4.20. Co(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin Minitab program çıktısı

Taguchi Analysis: Geri kazanım; Geri kazanım versus pH; Ligand; 15-s-7; ...						
Response Table for Signal to Noise Ratios						
Larger is better						
Level	pH	Ligand	15-s-7	Tuz	Hacim	Zaman
1	34,73	24,22	22,95	23,65	31,58	24,60
2	25,27	23,47	25,14	24,56	29,24	25,36
3	21,55	24,38	23,53	24,28	22,49	22,69
4	18,59	21,91	23,35	23,84	16,56	20,80
5	16,77	22,94	21,94	20,57	17,04	23,46
Delta	17,96	2,47	3,20	3,99	15,03	4,56
Rank	1	6	5	4	2	3
Response Table for Means						
Level	pH	Ligand	15-s-7	Tuz	Hacim	Zaman
1	57,54	24,71	18,67	17,90	43,93	26,31
2	28,20	25,19	26,17	23,09	36,79	23,30
3	17,10	23,91	28,82	30,63	19,27	20,91
4	12,05	24,10	24,04	29,68	12,29	21,68
5	8,44	25,42	25,63	22,03	11,05	31,13
Delta	49,10	1,51	10,15	12,73	32,88	10,22
Rank	1	6	5	3	2	4
Response Table for Standard Deviations						
Level	pH	Ligand	15-s-7	Tuz	Hacim	Zaman
1	2,0930	1,4199	1,2869	1,1314	1,2304	1,4086
2	1,6348	0,6873	1,3294	1,3209	1,4425	1,1031
3	1,1738	1,9940	1,6914	1,7536	1,5556	1,7593
4	0,6279	0,5515	0,9108	1,1257	0,3536	0,9758
5	0,4384	1,3152	0,7495	0,6364	1,3859	0,7212
Delta	1,6546	1,4425	0,9419	1,1172	1,2021	1,0380
Rank	1	2	6	4	3	5
Taguchi Analysis: Geri kazanım; Geri kazanım versus pH; Ligand; 15-s-7; ...						
Predicted values						
S/N Ratio	Mean	StDev	Log(StDev)			
43,6042	94,14	2,8369	1,0229			
Factor levels for predictions						
pH	Ligand	15-s-7	Tuz	Hacim	Zaman	
4	5	0,60	0,50	10	40	

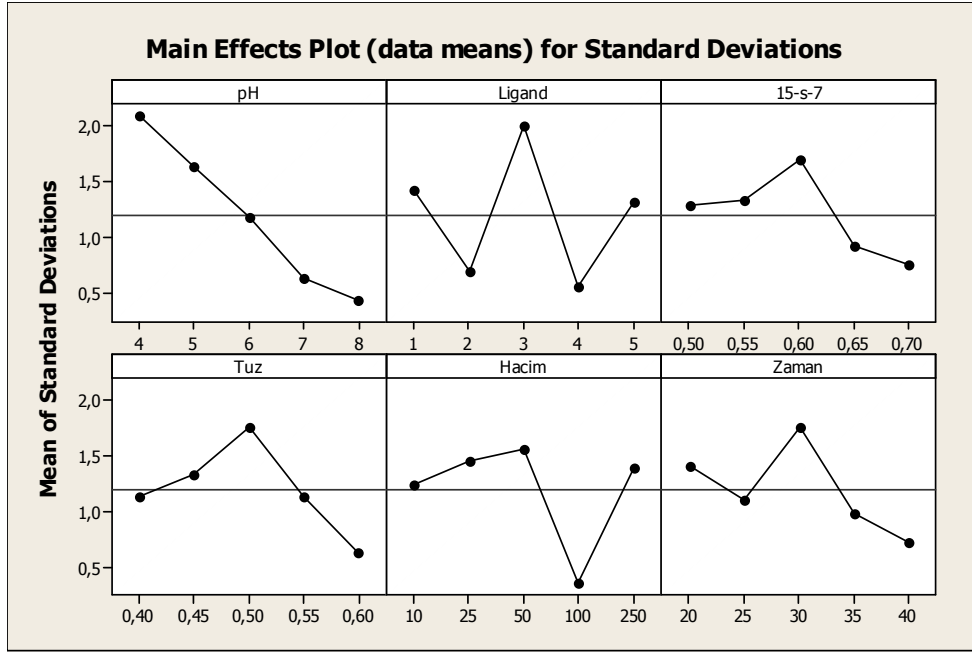
Çizelge 4.20'deki S/N, ortalama ve standart sapma değerlendirmelerinin grafiksel gösterimi Şekil 4.19-4.21'de verildi. Çizelge 4.20 ve Şekil 4.20'deki ortalama değerlerine göre en yüksek performansı veren seviyeler $A_1B_5C_3D_3E_5F_5$ kombinasyonu olarak belirlendi. Bu kombinasyon kullanılarak tahmini değer 94,14 olarak bulundu. $A_1B_5C_3D_3E_5F_5$ kombinasyonu, pH:4, ligand miktarı:5 mmol/L, Tergitol 15-s-7: 0,60 (m/v), tuz:0,50 mol/L, hacim: 10 mL 7,5 ppm, zaman: 40 dk şeklindedir.



Şekil 4.19. Co(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin S/N oranı için sonuçlar



Şekil 4.20. Co(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin ortalamaları için sonuçlar



Şekil 4.21. Co(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin standart sapması için sonuçlar

Çizelge 4.21. Co(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deney sonuçlarının Anova çizelgesi program çıktısı

General Linear Model: Geri kazanım 1 versus pH; Ligand; ...						
Factor	Type	Levels	Values			
pH	fixed	5	4; 5; 6; 7; 8			
Ligand	fixed	5	1; 2; 3; 4; 5			
15-s-7	fixed	5	0,50; 0,55; 0,60; 0,65; 0,70			
Tuz	fixed	5	0,40; 0,45; 0,50; 0,55; 0,60			
Hacim	fixed	5	10; 25; 50; 100; 250			
Zaman	fixed	5	20; 25; 30; 35; 40			
Analysis of Variance for Geri kazanım 1, using Adjusted SS for Tests						
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
pH	4	15728,8	15728,8	3932,2	1492,19	0,000
Ligand	4	17,4	17,4	4,3	1,65	0,194
15-s-7	4	567,9	567,9	142,0	53,88	0,000
Tuz	4	1159,2	1159,2	289,8	109,97	0,000
Hacim	4	8857,7	8857,7	2214,4	840,33	0,000
Zaman	4	693,8	693,8	173,4	65,82	0,000
Error	25	65,9	65,9	2,6		
Total	49	27090,6				
S = 1,62332 R-Sq = 99,76% R-Sq(adj) = 99,52%						

ANOVA tablosundaki p değerleri 0,000..... olarak görülmektedir. H0 hipotezi $\alpha=0,05$ ve $\alpha=0,01$ anlamlılık düzeyinde $p < \alpha$ olduğu için reddedilir. Bu sonuçlara göre ligand hariç tüm faktörlerin % geri kazanım üzerinde etkisi olduğu görüldü. F değerlerine bakılarak parametreler etki derecelerine göre sıralandığında pH, hacim, tuz, zaman, Tergitol 15-s-7 ve ligand şeklinde olduğu görüldü.

4.4.1.1. Kobalt (II) için Tergitol 15-s-7 ile doğrulama deneyinin yapılması

MINITAB çıktısına göre faktör seviyeleri olarak $A_1B_5C_5D_3E_5F_5$ öngörülmüştü. Bu kombinasyona göre yeniden 5 deney yapılarak % geri kazanım değerleri bulunarak sonuçlar değerlendirilmiştir. Buna göre;

1. % Geri Kazanım: 95,48
2. % Geri Kazanım: 99,92
3. % Geri Kazanım: 90,24
4. % Geri Kazanım: 99,53
5. % Geri Kazanım: 91,03

Ortalama geri kazanım değeri 95,24'dür, program çıktısında tahmin edilen ortalama geri kazanım değeri 94,14'dür. Önerilen kombinasyonla bu değere göre daha yüksek bir geri kazanıma ulaşıldı. Doğrulama deneyi sonucu ile analiz sonuçlarının uyumlu olduğu görüldü.

4.4.2. Kobalt (II) için Tergitol 15-s-9 Kullanılarak Elde Edilen Optimum Şartlar

Çizelge 4.22'de Co(II) iyonunun Tergitol 15-s-9 ile L₂₅ ortogonal dizinine göre yapılan deneylerin parametreleri, seviyeleri ve % geri kazanım değerleri ve ortalamaları bir arada verildi. Çizelge 4.23'de ise Co(II) iyonunun Tergitol 15-s-9 ile Minitab 14 program çıktısı verildi.

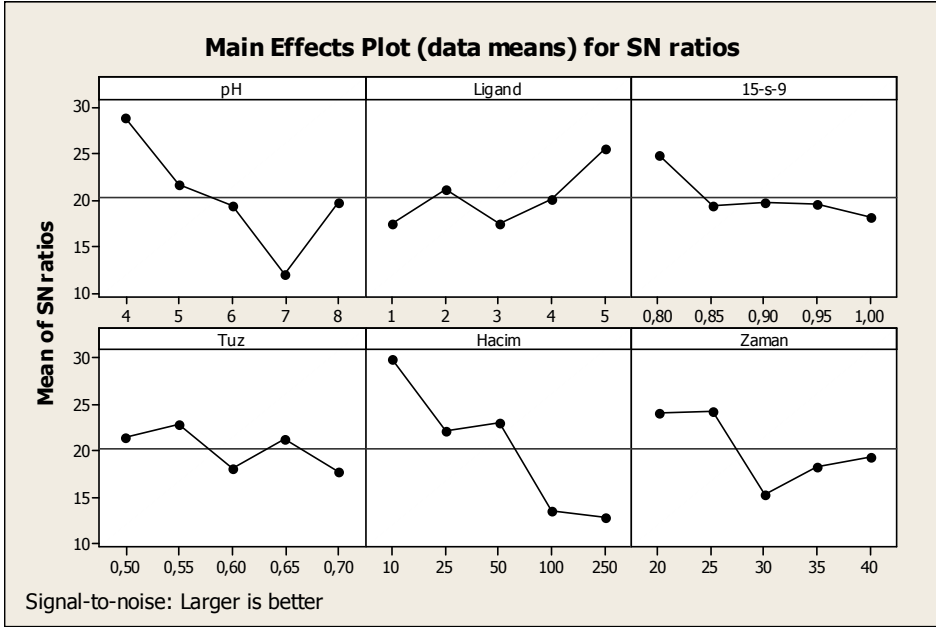
Çizelge 4.22. L₂₅ ortogonal dizinine göre Co(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneyler ve sonuçlar

Deney No	Parametreler ve Seviyeleri						% Geri kazanım		
	pH	Ligand Miktarı	Yüzey Aktif Madde	Tuz Derişimi	Hacim	Zaman	1.Deney	2.Deney	Ort.
1.	1	1	1	1	1	1	26,00	24,20	25,10
2.	1	2	2	2	2	2	27,20	26,40	26,80
3.	1	3	3	3	3	3	10,40	11,60	11,00
4.	1	4	4	4	4	4	25,80	27,60	26,70
5.	1	5	5	5	5	5	78,60	80,20	79,40
6.	2	1	2	3	4	5	6,50	7,10	6,80
7.	2	2	3	4	5	1	66,10	64,30	65,20
8.	2	3	4	5	1	2	3,78	4,28	4,03
9.	2	4	5	1	2	3	2,45	2,95	2,70
10.	2	5	1	2	3	4	55,00	53,00	54,00
11.	3	1	3	5	2	4	1,47	2,13	1,80
12.	3	2	4	1	3	5	13,56	12,64	13,10
13.	3	3	5	2	4	1	12,89	13,71	13,30
14.	3	4	1	3	5	2	54,92	55,48	55,20
15.	3	5	2	4	1	3	3,98	4,08	4,03
16.	4	1	4	2	5	3	5,83	5,97	5,90
17.	4	2	5	3	1	4	0,80	1,00	0,90
18.	4	3	1	4	2	5	2,10	2,30	2,20
19.	4	4	2	5	3	1	5,45	5,75	5,60
20.	4	5	3	1	4	2	14,95	15,65	15,30
21.	5	1	5	4	3	2	14,02	12,18	13,10
22.	5	2	1	5	4	3	10,02	8,78	9,40
23.	5	3	2	1	5	4	15,93	17,67	16,80
24.	5	4	3	2	1	5	4,52	4,68	4,60
25.	5	5	4	3	2	1	8,66	8,94	8,80

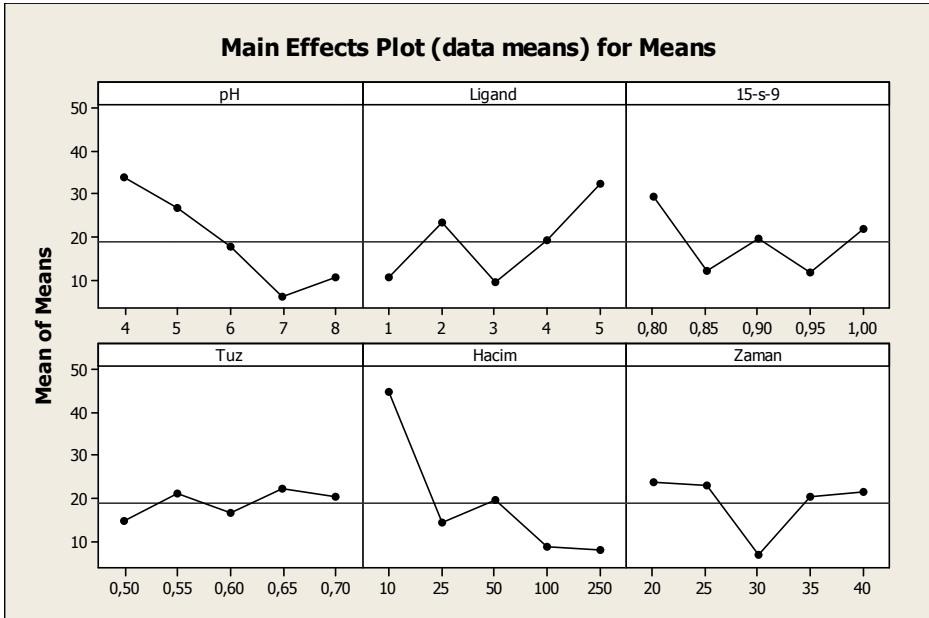
Çizelge 4.23. Co(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin Minitab program çıktısı

Taguchi Analysis: geri kazanım; geri kazanım versus pH; Ligand; 15-s-9; ...						
Response Table for Signal to Noise Ratios						
Larger is better						
Level	pH	Ligand	15-s-9	Tuz	Hacim	Zaman
1	28,77	17,39	24,74	21,40	29,80	24,11
2	21,62	21,10	19,34	22,87	22,14	24,28
3	19,28	17,32	19,73	18,01	23,00	15,25
4	11,96	20,01	19,44	21,20	13,49	18,24
5	19,66	25,46	18,04	17,82	12,86	19,40
Delta	16,81	8,14	6,70	5,05	16,94	9,04
Rank	2	4	5	6	1	3
Response Table for Means						
Level	pH	Ligand	15-s-9	Tuz	Hacim	Zaman
1	33,80	10,54	29,18	14,60	44,50	23,60
2	26,55	23,08	12,01	20,92	14,30	22,89
3	17,49	9,47	19,58	16,54	19,36	6,61
4	5,98	18,96	11,71	22,25	8,46	20,04
5	10,54	32,31	21,88	20,05	7,73	21,22
Delta	27,82	22,84	17,48	7,65	36,77	16,99
Rank	2	3	4	6	1	5
Response Table for Standard Deviations						
Level	pH	Ligand	15-s-9	Tuz	Hacim	Zaman
1	1,0182	0,7128	0,8202	0,8004	0,8259	0,7071
2	0,7637	0,7014	0,5006	0,5544	0,7297	0,6223
3	0,4327	0,6307	0,6392	0,4016	0,8853	0,4497
4	0,2178	0,4695	0,5148	0,8118	0,3451	0,9051
5	0,7439	0,6619	0,7014	0,6081	0,3903	0,4921
Delta	0,8004	0,2432	0,3196	0,4101	0,5402	0,4554
Rank	1	6	5	4	2	3
Taguchi Analysis: geri kazanım; geri kazanım versus pH; Ligand; 15-s-9; ...						
Predicted values						
S/N Ratio	Mean	StDev	Log(StDev)			
52,7905	91,28	1,66877	0,5824			
Factor levels for predictions						
pH	Ligand	15-s-9	Tuz	Hacim	Zaman	
4	5	0,80	0,65	10	20	

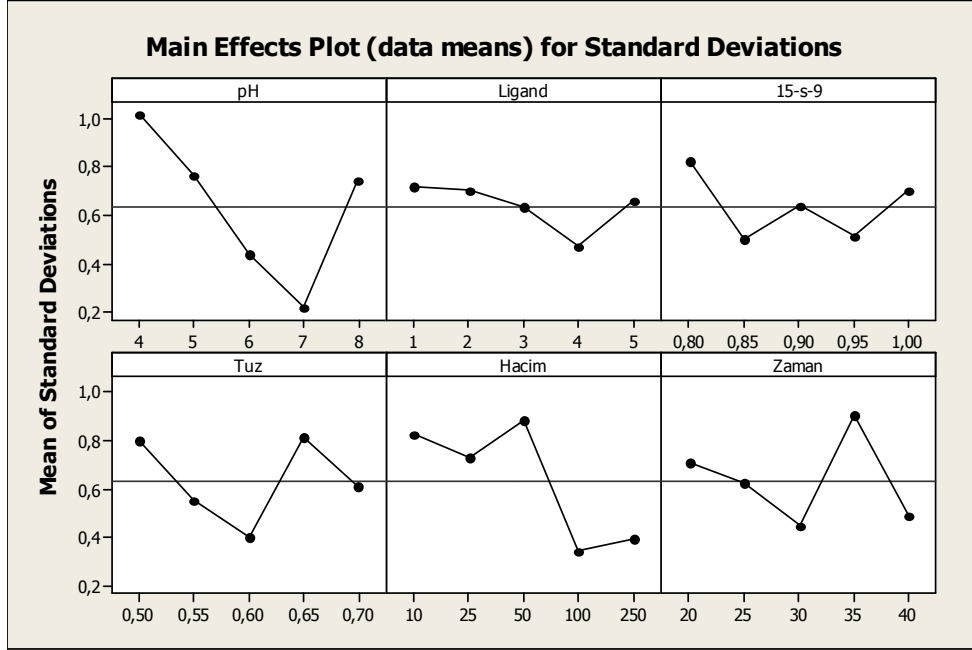
Çizelge 4.23'deki S/N, ortalama ve standart sapma değerlendirmelerinin grafiksel gösterimi Şekil 4.22-4.24'de verildi. Çizelge 4.23 ve Şekil 4.23'deki ortalama değerlerine göre en yüksek performansı veren seviyeler $A_1B_5C_1D_4E_5F_1$ kombinasyonu olarak belirlendi. Bu kombinasyon kullanılarak tahmini değer 91,28 olarak bulundu. $A_1B_5C_1D_4E_5F_1$ kombinasyonu, pH:4, ligand miktarı:5 mmol/L, Tergitol 15-s-9: 0,80 (m/v), tuz:0,65 mol/L, hacim: 10 mL 7,5 ppm, zaman: 20 dk şeklindedir.



Şekil 4.22. Co(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin S/N oranı için sonuçlar



Şekil 4.23. Co(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin ortalamaları için sonuçlar



Şekil 4.24. Co(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin standart sapması için sonuçlar

Çizelge 4.24 Co(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deney sonuçlarının Anova çizelgesi program çıktısı

General Linear Model: geri kazanıml versus pH; Ligand; ...						
Factor	Type	Levels	Values			
pH	fixed	5	4; 5; 6; 7; 8			
Ligand	fixed	5	1; 2; 3; 4; 5			
15-s-9	fixed	5	0,80; 0,85; 0,90; 0,95; 1,00			
Tuz	fixed	5	0,50; 0,55; 0,60; 0,65; 0,70			
Hacim	fixed	5	10; 25; 50; 100; 250			
Zaman	fixed	5	20; 25; 30; 35; 40			

Analysis of Variance for geri kazanıml, using Adjusted SS for Tests						
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
pH	4	5192,82	5192,82	1298,21	2147,04	0,000
Ligand	4	3560,82	3560,82	890,21	1472,27	0,000
15-s-9	4	2142,98	2142,98	535,74	886,04	0,000
Tuz	4	406,45	406,45	101,61	168,05	0,000
Hacim	4	9104,45	9104,45	2276,11	3764,36	0,000
Zaman	4	1957,98	1957,98	489,50	809,55	0,000
Error	25	15,12	15,12	0,60		
Total	49	22380,62				

S = 0,777591 R-Sq = 99,93% R-Sq(adj) = 99,87%

ANOVA tablosundaki p değerleri 0,000..... olarak görülmektedir. H₀ hipotezi $\alpha=0,05$ ve $\alpha=0,01$ anlamlılık düzeyinde $p < \alpha$ olduğu için reddedilir. Bu sonuçlara göre tüm faktörlerin % geri kazanım üzerinde etkisi olduğu görülmektedir. F değerlerine bakılarak parametreler etki derecelerine göre sıralandığında hacim, pH, ligand, Tergitol 15-s-9, zaman ve tuz şeklinde olduğu görüldü.

4.4.2.1. Kobalt (II) için Tergitol 15-s-9 ile doğrulama deneyinin yapılması

MINITAB çıktısına göre faktör seviyeleri olarak A₁B₅C₁D₄E₅F₁ öngörüldü. Bu kombinasyona göre yeniden 5 deney yapılarak % geri kazanım değerleri bulunarak sonuçlar değerlendirildi. Buna göre;

1. % Geri Kazanım: 89,8
2. % Geri Kazanım: 88,30

3. % Geri Kazanım: 91,54
4. % Geri Kazanım: 90,20
5. % Geri Kazanım: 82,96

Ortalama geri kazanım değeri %88,7'dir. Program çıktısında tahmin edilen ortalama geri kazanım değeri % 91,28'dir. Doğrulama deneyi sonucu ile analiz sonuçlarının uyumlu olduğu görüldü.

4.5. Nikel (II) için Optimum Şartlar

4.5.1. Nikel (II) için Tergitol 15-s-7 Kullanılarak Elde Edilen Optimum Şartlar

Çizelge 4.25'de Ni(II) iyonunun Tergitol 15-s-7 ile L₂₅ ortogonal dizinine göre yapılan deneylerin parametreleri, seviyeleri ve % geri kazanım değerleri ve ortalamaları bir arada verildi. Çizelge 4.26'de ise Ni(II) iyonunun Tergitol 15-s-7 ile Minitab 14 program çıktısı verildi.

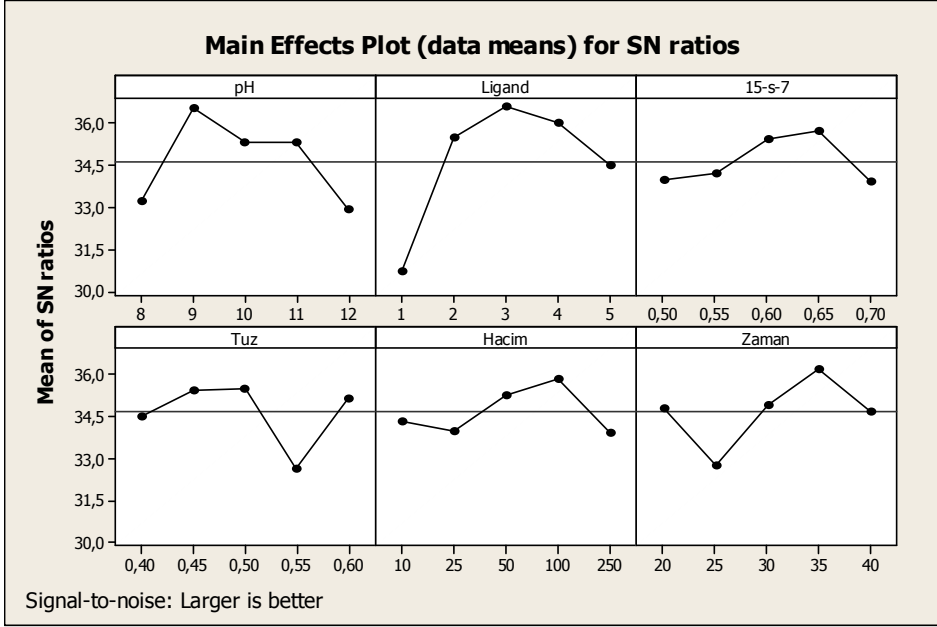
Çizelge 4.25. L_{25} ortogonal dizinine göre Ni(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneyler ve sonuçları

Deney No	Parametreler ve Seviyeleri						% Geri kazanım		
	pH	Ligand Miktarı	Yüzey Aktif Madde	Tuz Derişimi	Hacim	Zaman	1.Deney	2.Deney	Ort.
1.	1	1	1	1	1	1	25,30	24,10	24,70
2.	1	2	2	2	2	2	47,60	48,40	48,00
3.	1	3	3	3	3	3	77,90	74,10	76,00
4.	1	4	4	4	4	4	53,90	50,90	52,40
5.	1	5	5	5	5	5	43,80	40,80	42,30
6.	2	1	2	3	4	5	40,96	41,64	41,30
7.	2	2	3	4	5	1	64,30	60,70	62,50
8.	2	3	4	5	1	2	75,30	72,70	74,00
9.	2	4	5	1	2	3	81,78	86,22	84,00
10.	2	5	1	2	3	4	84,00	86,60	85,30
11.	3	1	3	5	2	4	59,80	56,80	58,30
12.	3	2	4	1	3	5	75,60	77,40	76,50
13.	3	3	5	2	4	1	70,10	66,70	68,40
14.	3	4	1	3	5	2	52,30	54,70	53,50
15.	3	5	2	4	1	3	39,68	42,32	41,00
16.	4	1	4	2	5	3	46,70	44,50	45,60
17.	4	2	5	3	1	4	70,96	72,24	71,60
18.	4	3	1	4	2	5	60,75	61,85	61,30
19.	4	4	2	5	3	1	73,45	74,95	74,20
20.	4	5	3	1	4	2	46,30	44,90	45,60
21.	5	1	5	4	3	2	18,30	16,70	17,50
22.	5	2	1	5	4	3	46,80	44,20	45,50
23.	5	3	2	1	5	4	59,60	58,20	58,90
24.	5	4	3	2	1	5	55,20	58,80	57,00
25.	5	5	4	3	2	1	65,00	61,00	63,00

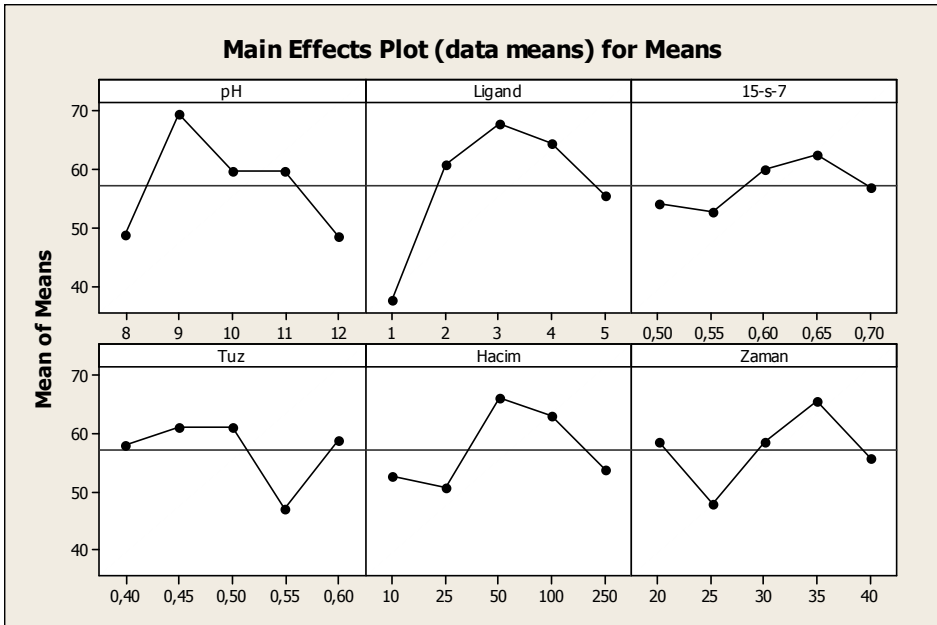
Çizelge 4.26. Ni(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin Minitab program çıktısı

Taguchi Analysis: Geri kazanım; Geri kazanım versus pH; Ligand; 15-s-7; ...						
Response Table for Signal to Noise Ratios						
Larger is better						
Level	pH	Ligand	15-s-7	Tuz	Hacim	Zaman
1	33,19	30,69	33,98	34,51	34,31	34,77
2	36,54	35,49	34,20	35,44	33,94	32,71
3	35,29	36,57	35,42	35,51	35,23	34,93
4	35,32	35,98	35,71	32,62	35,83	36,16
5	32,89	34,50	33,92	35,15	33,93	34,67
Delta	3,65	5,87	1,79	2,89	1,89	3,44
Rank	2	1	6	4	5	3
Response Table for Means						
Level	pH	Ligand	15-s-7	Tuz	Hacim	Zaman
1	48,68	37,48	54,06	57,94	52,56	58,56
2	69,42	60,82	52,68	60,86	50,64	47,72
3	59,54	67,72	59,88	61,08	65,90	58,42
4	59,66	64,22	62,30	46,94	62,92	65,30
5	48,38	55,44	56,76	58,86	53,66	55,68
Delta	21,04	30,24	9,62	14,14	15,26	17,58
Rank	2	1	6	5	4	3
Response Table for Standard Deviations						
Level	pH	Ligand	15-s-7	Tuz	Hacim	Zaman
1	1,6688	1,2275	1,4001	1,4482	1,7819	1,9375
2	1,9686	1,4255	0,9928	1,7819	1,5669	1,2445
3	1,8724	1,7395	2,1779	1,7197	1,5981	2,2175
4	1,0578	2,1128	1,9233	1,6886	1,8866	1,5952
5	1,8668	1,9290	1,9403	1,7961	1,6009	1,4397
Delta	0,9108	0,8853	1,1851	0,3479	0,3196	0,9730
Rank	3	4	1	5	6	2
Taguchi Analysis: Geri kazanım; Geri kazanım versus pH; Ligand; 15-s-7; ...						
Predicted values						
S/N Ratio	Mean	StDev	Log(StDev)			
43,0769	103,06	2,39851	0,704403			
Factor levels for predictions						
pH	Ligand	15-s-7	Tuz	Hacim	Zaman	
9	3	0,65	0,50	100	35	

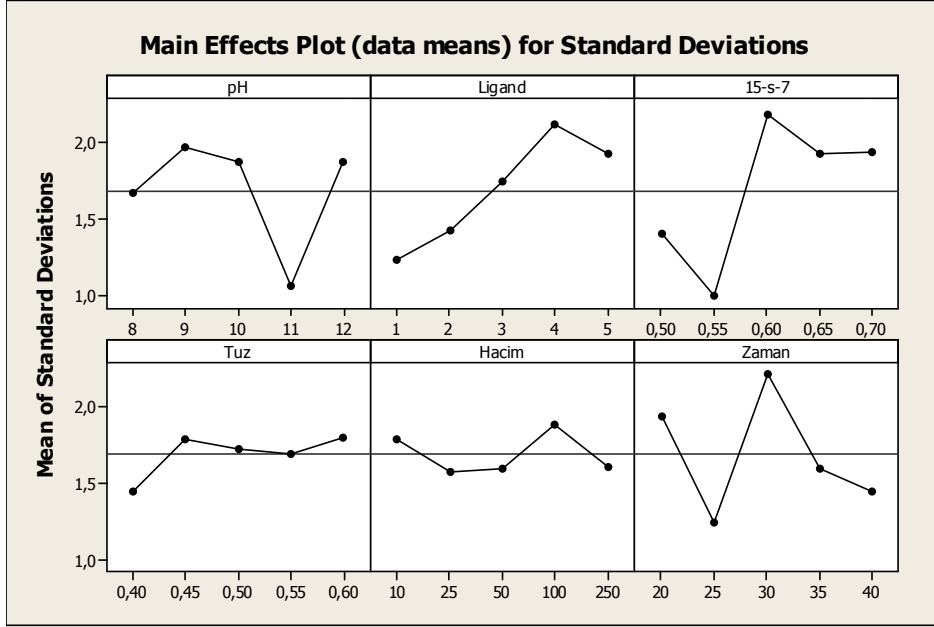
Çizelge 4.26'deki S/N, ortalama ve standart sapma değerlendirmelerinin grafiksel gösterimi Şekil 4.25-4.27'de verildi. Çizelge 4.26 ve Şekil 4.25'deki S/N değerlerine göre en yüksek performansı veren seviyeler kombinasyonu olarak $A_2B_3C_4D_3E_2F_4$ belirlendi. Bu kombinasyon kullanılarak tahmini değer 103,06 olarak bulundu. $A_2B_3C_4D_3E_2F_4$ kombinasyonu, pH:9, ligand miktarı:3 mmol/L, Tergitol 15-s-7: 0,65 (m/v), tuz:0,50 mol/L, hacim: 100 mL 0,75 ppm, zaman: 35 dk şeklindedir.



Şekil 4.25. Ni(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin S/N oranı için sonuçlar



Şekil 4.26. Ni(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin ortalamaları için sonuç tablosu



Şekil 4.27. Ni(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deneylerin standart sapması için sonuçlar

Çizelge 4.27. Ni(II) için Tergitol 15-s-7 ile yapılan deney sonuçlarının Anova çizelgesi program çıktısı

General Linear Model: Geri kazanım 1 versus pH; Ligand; ...						
Factor	Type	Levels	Values			
pH	fixed	5	8; 9; 10; 11; 12			
Ligand	fixed	5	1; 2; 3; 4; 5			
15-s-7	fixed	5	0,50; 0,55; 0,60; 0,65; 0,70			
Tuz	fixed	5	0,40; 0,45; 0,50; 0,55; 0,60			
Hacim	fixed	5	10; 25; 50; 100; 250			
Zaman	fixed	5	20; 25; 30; 35; 40			
Analysis of Variance for Geri kazanım 1, using Adjusted SS for Tests						
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
pH	4	3112,18	3112,18	778,04	229,05	0,000
Ligand	4	5650,11	5650,11	1412,53	415,83	0,000
15-s-7	4	636,56	636,56	159,14	46,85	0,000
Tuz	4	1370,00	1370,00	342,50	100,83	0,000
Hacim	4	1854,83	1854,83	463,71	136,51	0,000
Zaman	4	1611,08	1611,08	402,77	118,57	0,000
Error	25	84,92	84,92	3,40		
Total	49	14319,68				
S = 1,84306		R-Sq = 99,41%		R-Sq(adj) = 98,84%		

ANOVA tablosundaki p değerleri 0,000..... olarak görülmektedir. H0 hipotezi $\alpha=0,05$ ve $\alpha=0,01$ anlamlılık düzeyinde $p < \alpha$ olduğu için reddedilir. Bu sonuçlara göre tüm faktörlerin % geri kazanım üzerinde etkisi olduğu görülmektedir. F değerlerine bakılarak parametreler etki derecelerine göre sıralandığında ligand, pH, hacim, zaman, tuz ve Tergitol 15-s-7 şeklinde olduğu görüldü.

4.5.1.1. Nikel (II) için Tergitol 15-s-7 ile doğrulama deneyinin yapılması

MINITAB çıktısına göre faktör seviyeleri olarak $A_2B_3C_4D_5E_2F_4$ öngörüldü. Bu kombinasyona göre yeniden 5 deney yapılarak % geri kazanım değerleri bulunarak sonuçlar değerlendirildi. Buna göre;

1. % Geri Kazanım: 91,6
2. % Geri Kazanım: 95,7
3. % Geri Kazanım: 97,6
4. % Geri Kazanım: 97,9
5. % Geri Kazanım: 99,4

Ortalama geri kazanım değeri % 96,40'dır, program çıktısında tahmin edilen ortalama geri kazanım değeri % 103,06'dır. Önerilen kombinasyonla bu değere göre daha yüksek bir geri kazanıma ulaşıldı. Doğrulama deneyi sonucu ile analiz sonuçlarının uyumlu olduğu görüldü.

4.5.2. Nikel (II) için Tergitol 15-s-9 Kullanılarak Elde Edilen Optimum Şartlar

Çizelge 4.28'de Ni(II) iyonunun Tergitol 15-s-9 ile L₂₅ ortogonal dizinine göre yapılan deneylerin parametreleri, seviyeleri ve % geri kazanım değerleri ve ortalamaları bir arada verildi. Çizelge 4.29'de ise Ni(II) iyonunun Tergitol 15-s-9 ile Minitab 14 program çıktısı verildi.

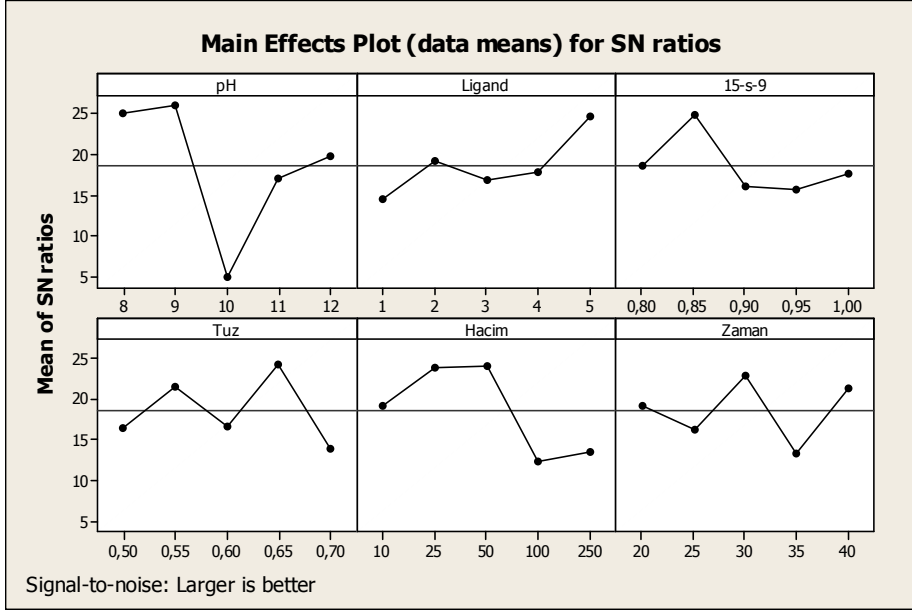
Çizelge 4.28. L₂₅ ortogonal dizinine göre Ni(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneyler ve sonuçları

Deney No	Parametreler ve Seviyeleri						% Geri kazanım		
	pH	Ligand Miktarı	Yüzey Aktif Madde	Tuz Derişimi	Hacim	Zaman	1.Deney	2.Deney	Ort.
1.	1	1	1	1	1	1	4,90	5,60	5,25
2.	1	2	2	2	2	2	19,60	21,30	20,45
3.	1	3	3	3	3	3	27,70	25,40	26,55
4.	1	4	4	4	4	4	20,30	24,30	22,30
5.	1	5	5	5	5	5	29,60	25,40	27,50
6.	2	1	2	3	4	5	52,70	50,30	51,50
7.	2	2	3	4	5	1	35,25	35,40	35,33
8.	2	3	4	5	1	2	2,30	4,50	3,40
9.	2	4	5	1	2	3	12,40	8,90	10,65
10.	2	5	1	2	3	4	58,90	57,60	58,25
11.	3	1	3	5	2	4	0,12	0,14	0,13
12.	3	2	4	1	3	5	6,11	2,05	4,08
13.	3	3	5	2	4	1	2,75	6,32	4,54
14.	3	4	1	3	5	2	1,27	0,98	1,13
15.	3	5	2	4	1	3	12,50	13,40	12,95
16.	4	1	4	2	5	3	12,52	6,32	9,42
17.	4	2	5	3	1	4	2,65	1,31	1,98
18.	4	3	1	4	2	5	7,25	7,89	7,57
19.	4	4	2	5	3	1	15,60	14,90	15,25
20.	4	5	3	1	4	2	10,31	14,03	12,17
21.	5	1	5	4	3	2	15,90	14,36	15,13
22.	5	2	1	5	4	3	24,40	14,97	19,69
23.	5	3	2	1	5	4	5,81	11,48	8,65
24.	5	4	3	2	1	5	6,00	10,25	8,13
25.	5	5	4	3	2	1	5,52	6,45	5,99

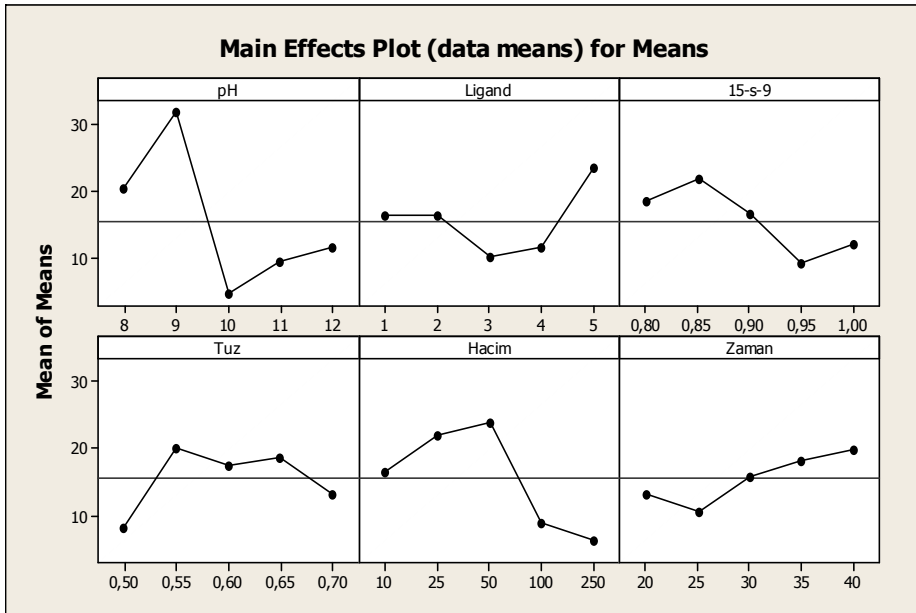
Çizelge 4.29. Ni(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin Minitab program çıktısı

Taguchi Analysis: Geri kazanım; Geri kazanım versus pH; Ligand; 15-s-9; ...						
Response Table for Signal to Noise Ratios						
Larger is better						
Level	pH	Ligand	15-s-9	Tuz	Hacim	Zaman
1	24,91	14,48	18,63	16,41	19,16	19,09
2	25,99	19,09	24,72	21,57	23,73	16,24
3	5,01	16,72	16,06	16,67	23,95	22,81
4	17,01	17,76	15,68	24,24	12,32	13,22
5	19,75	24,62	17,58	13,79	13,50	21,32
Delta	20,97	10,15	9,05	10,45	11,63	9,59
Rank	1	4	6	3	2	5
Response Table for Means						
Level	pH	Ligand	15-s-9	Tuz	Hacim	Zaman
1	20,41	16,29	18,38	8,16	16,40	13,27
2	31,83	16,30	21,76	20,16	22,04	10,46
3	4,56	10,14	16,46	17,43	23,85	15,85
4	9,28	11,49	9,04	18,66	8,96	18,26
5	11,51	23,37	11,96	13,19	6,34	19,76
Delta	27,26	13,23	12,72	12,00	17,51	9,30
Rank	1	3	4	5	2	6
Response Table for Standard Deviations						
Level	pH	Ligand	15-s-9	Tuz	Hacim	Zaman
1	1,8243	1,5358	1,7480	2,4961	2,3349	0,8556
2	1,3506	2,3589	1,6080	2,4070	3,2697	1,3364
3	1,2502	2,0336	1,4764	1,0267	1,4001	3,1579
4	1,7819	1,8017	2,4593	1,0225	0,9603	1,7437
5	3,0858	1,5627	2,0011	2,3405	1,3279	2,1991
Delta	1,8356	0,8231	0,9829	1,4736	2,3094	2,3023
Rank	3	6	5	4	1	2
Taguchi Analysis: Geri kazanım; Geri kazanım versus pH; Ligand; 15-s-9; ...						
Predicted values						
S/N Ratio	Mean	StDev	Log(StDev)			
49,4979	63,13	1,23461	1,34813			
Factor levels for predictions						
pH	Ligand	15-s-9	Tuz	Hacim	Zaman	
9	5	0,85	0,55	50	40	

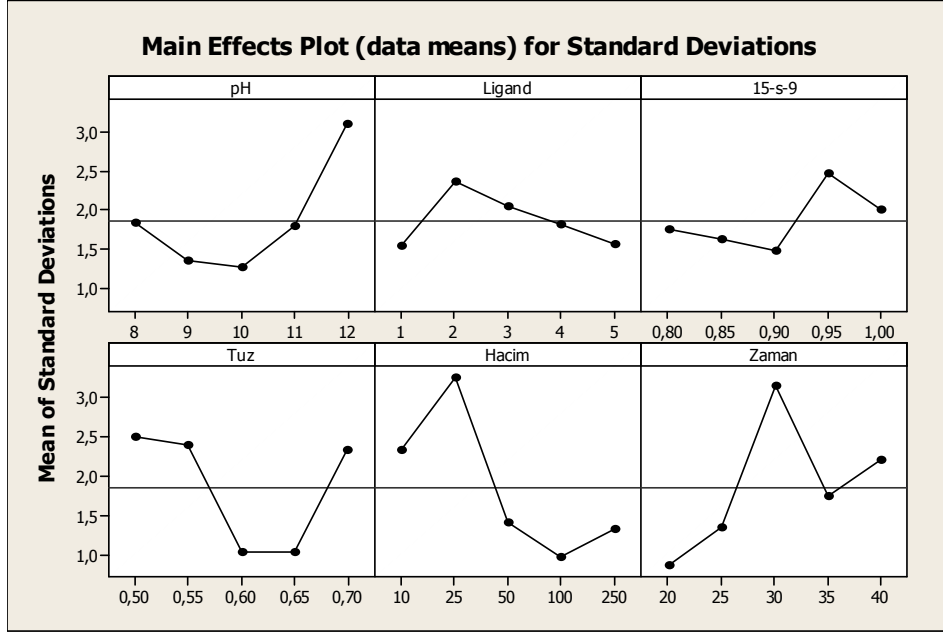
Çizelge 4.29'deki S/N, ortalama ve standart sapma değerlendirmelerinin grafiksel gösterimi Şekil 4.28-4.30'de verildi. Çizelge 4.28 ve Şekil 4.29'deki ortalama değerlerine göre en yüksek performansı veren seviyeler kombinasyonu olarak $A_2B_5C_2D_2E_3F_5$ belirlendi. Bu kombinasyon kullanılarak tahmini değer 63,13 olarak bulundu. $A_2B_5C_2D_2E_3F_5$ kombinasyonu, pH:9, ligand miktarı:5 mmol/L, Tergitol 15-s-9: 0,85 (m/v), tuz:0,55 mol/L, hacim: 50 mL 1,5 ppm, zaman: 40 dk şeklindedir.



Şekil 4.28. Ni(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin S/N oranı için sonuçlar



Şekil 4.29. Ni(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin ortalamaları için sonuçlar



Şekil 4.30. Ni(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deneylerin standart sapması için sonuçlar

Çizelge 4.30. Ni(II) için Tergitol 15-s-9 ile yapılan deney sonuçlarının Anova çizelgesi program çıktısı

General Linear Model: Geri kazanım 1 versus pH; Ligand; ...						
Factor	Type	Levels	Values			
pH	fixed	5	8; 9; 10; 11; 12			
Ligand	fixed	5	1; 2; 3; 4; 5			
15-s-9	fixed	5	0,80; 0,85; 0,90; 0,95; 1,00			
Tuz	fixed	5	0,50; 0,55; 0,60; 0,65; 0,70			
Hacim	fixed	5	10; 25; 50; 100; 250			
Zaman	fixed	5	20; 25; 30; 35; 40			
Analysis of Variance for Geri kazanım 1, using Adjusted SS for Tests						
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
pH	4	4648,10	4648,10	1162,02	197,39	0,000
Ligand	4	1080,25	1080,25	270,06	45,88	0,000
15-s-9	4	1026,75	1026,75	256,69	43,60	0,000
Tuz	4	945,60	945,60	236,40	40,16	0,000
Hacim	4	2400,13	2400,13	600,03	101,93	0,000
Zaman	4	562,79	562,79	140,70	23,90	0,000
Error	25	147,17	147,17	5,89		
Total	49	10810,80				
S = 2,42628 R-Sq = 98,64% R-Sq(adj) = 97,33%						

ANOVA tablosundaki p değerleri 0,000..... olarak görülmektedir. H0 hipotezi $\alpha=0,05$ ve $\alpha=0,01$ anlamlılık düzeyinde $p < \alpha$ olduğu için reddedilir. Bu sonuçlara göre tüm faktörlerin % geri kazanım üzerinde etkisi olduğu görülmektedir. F değerlerine bakılarak parametreler etki derecelerine göre sıralandığında pH, hacim, ligand, Tergitol 15-s-9, tuz ve zaman şeklinde olduğu görüldü.

4.5.2.1. Nikel (II) iyonu için Tergitol 15-s-9 ile doğrulama deneyinin yapılması

MINITAB çıktısına göre faktör seviyeleri olarak $A_4B_5C_2D_3E_3F_5$ öngörüldü. Bu kombinasyona göre yeniden 5 deney yapılarak % geri kazanım değerleri bulunarak sonuçlar değerlendirildi. Buna göre;

1. % Geri Kazanım: 70,90
2. % Geri Kazanım: 75,80
3. % Geri Kazanım: 73,60
4. % Geri Kazanım: 74,90

5. % Geri Kazanım: 76,90

Ortalama geri kazanım değeri % 74,24'dür, program çıktısında tahmin edilen ortalama geri kazanım değeri % 63,13'dür. Önerilen kombinasyonla bu değere göre daha yüksek bir geri kazanıma ulaşıldı. Doğrulama deneyi sonucu ile analiz sonuçlarının uyumlu olmadığı görüldü.

Çizelge 4.31'de çalışılan tüm metal iyonları için optimum sonuçlar birarada verilmiştir.

Çizelge 4.31. Metal iyonları için optimum sonuçlar

Metal iyonları	Tergitol	pH	Ligand miktarı (mmol/L)	Yüzey aktif madde (m/v)	Tuz (mol/L)	Hacim, Derişim	Zaman (Dk)
Cu(II)	15-s-7	7	2,0	0,70	0,50	50 mL, 0,2 ppm	40
	15-s-9	8	3,0	0,85	0,60	25 mL, 0,4 ppm	40
Cd(II)	15-s-7	6	0,9	0,70	0,45	10 mL, 1,0 ppm	35
	15-s-9	6	1,2	0,90	0,50	10 mL, 1,0 ppm	25
Pb(II)	15-s-7	8	1,2	0,50	0,40	10 mL, 10 ppm	30
	15-s-9	8	0,9	0,85	0,50	10 mL, 10 ppm	35
Co(II)	15-s-7	4	5,0	0,70	0,50	10 mL, 7,5 ppm	40
	15-s-9	4	5,0	0,80	0,65	10 mL, 7,5 ppm	20
Ni(II)	15-s-7	9	3,0	0,65	0,50	100 mL, 0,75 ppm	35
	15-s-9	9	5,0	0,85	0,55	50 mL, 1,5 ppm	40

4.6. Geri Kazanıma Yabancı İyon Etkisi

Cu(II), Cd(II), Pb(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının Tergitol 15-s-7 ve Tergitol 15-s-9 kullanılarak bulutlanma noktası ekstraksiyonuyla zenginleştirilmesinde Bölüm 4.1- 4.5’de elde edilen optimum parametreler kullanılarak yabancı iyon etkisi araştırıldı. K^+ ve Mg^{2+} gibi alkali ve toprak alkali metal girişim etkisi çalışıldı. Ayrıca yöntemde çalışılan metal iyonlarının birbirleri üzerine etkileride araştırıldı. Çizelge 4.32’de eklenen iyonların derişimleri verildi. Çizelge 4.32’deki derişimlerde iyon eklemesi yapıldı ve herbir metalin optimum derişimi alınarak “iyon/analit” oranları hesaplandı. Bölüm 3.5.6 formülü verilen bağıl absorbands oranları hesaplandı.

Çizelge 4.32. Eklenen diğer iyonların derişimleri

İyon	Bileşik	Derişim (ppm)
K^+	KCl	1000
Mg^{2+}	$MgCl_2$	500,0
Cu^{2+}	$Cu(NO_3)_2$	5,000
Cd^{2+}	$Cd(NO_3)_2$	5,000
Pb^{2+}	$Pb(NO_3)_2$	5,000
Co^{2+}	$Co(NO_3)_2$	5,000
Ni^{2+}	$Ni(NO_3)_2$	5,000

4.6.1. Bakır (II)’nin Zenginleştirilmesinde Yabancı İyon etkisi

Cu(II) iyonlarının Tergitol 15-s-7 ve Tergitol 15-s-9 kullanılarak isonitrosoacetophenone 2- aminobenzoylhydrazone ligandı ile bulutlanma noktası ekstraksiyonuyla zenginleştirilmesinde Bölüm 4.1’de elde edilen optimum parametreler kullanılarak yabancı iyonların etkisi araştırıldı.

4.6.1.1. Tergitol 15-s-7 kullanılarak Bakır (II)'nin zenginleştirilmesinde yabancı iyon etkisi

Bölüm 4.1.1'de optimum parametreler; pH:7, ligand miktarı: 2 mmol/L; 15-s-7: 0,70 (m/v), tuz: 0,50 mol/L, hacim 50 mL 0,2 ppm ve zaman: 40 dk olarak bulundu. Bu optimum şartlardaki Cu(II) çözeltilerine Çizelge 4.32'deki derişimlerde iyonlar eklendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.33'de verildi.

Çizelge 4.33. Tergitol 15-s-7 ile Cu(II)'nin zenginleştirilmesi üzerine yabancı iyon etkisi

Yabancı iyon	İyon/Analit	Bağıl absorbans
Ni ²⁺	25	0,56
Pb ²⁺	25	0,97
Co ²⁺	25	0,44
Cd ²⁺	25	0,64
K ⁺	5000	1,04
Mg ²⁺	2500	0,57

4.6.1.2. Tergitol 15-s-9 kullanılarak Bakır (II)'nin zenginleştirilmesinde yabancı iyon etkisi

Bölüm 4.1.2'de optimum parametreler; pH:8, ligand miktarı: 3mmol/L; 15-s-9: 0,85(m/v), tuz: 0,60 mol/L, hacim 25mL 0,4 ppm ve zaman: 40 dk olarak bulundu. Bu optimum şartlardaki Cu(II) çözeltilerine Çizelge 4.32'deki derişimlerde iyonlar eklendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.34'de verildi.

Çizelge 4.34. Tergitol 15-s-9 ile Cu(II)'nin zenginleştirilmesi üzerine yabancı iyon etkisi

Yabancı iyon	İyon/Analit	Bağıl absorbans
Ni ²⁺	12,5	0,33
Pb ²⁺	12,5	0,71
Co ²⁺	12,5	0,50
Cd ²⁺	12,5	1,04
K ⁺	2500	0,93
Mg ²⁺	1250	0,80

4.6.2. Kadmiyum (II)'nin Zenginleştirilmesinde Yabancı İyon etkisi

Cd(II) iyonlarının Tergitol 15-s-7 ve Tergitol 15-s-9 kullanılarak 4-(2-pyridylazo)-resorcinol (PAR) ligandı ile bulutlanma noktası ekstraksiyonuyla zenginleştirilmesinde Bölüm 4.2'de elde edilen optimum parametreler kullanılarak yabancı iyonların etkisi araştırıldı.

4.6.2.1. Tergitol 15-s-7 kullanılarak Cd(II)'nin zenginleştirilmesinde yabancı iyon etkisi

Bölüm 4.2.1'de optimum parametreler; pH:6, ligand miktarı: 0,90mmol/L; 15-s-7: 0,70(m/v), tuz: 0,45 mol/L, hacim 10mL 1 ppm ve zaman: 35 dk olarak bulundu. Bu optimum şartlardaki Cd(II) çözeltilerine Çizelge 4.32'deki derişimlerde iyonlar eklendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.35'de verildi.

Çizelge 4.35. Tergitol 15-s-7 ile Cd(II)'nin zenginleştirilmesi üzerine yabancı iyon etkisi

Yabancı iyon	İyon/Analit	Bağıl absorbans
Ni ²⁺	5	0,84
Pb ²⁺	5	0,83
Co ²⁺	5	0,68
Cu ²⁺	5	0,86
K ⁺	1000	0,62
Mg ²⁺	500,0	0,70

4.6.2.2. Tergitol 15-s-9 kullanılarak Kadmiyum (II)'nin zenginleştirilmesinde yabancı iyon etkisi

Bölüm 4.2.2'de optimum parametreler; pH:6, ligand miktarı: 1,2mmol/L; 15-s-9: 0,90(m/v), tuz: 0,50 mol/L, hacim 10mL 1 ppm ve zaman: 25 dk olarak bulunmuştur. Bu optimum şartlardaki Cd(II) çözeltilerine Çizelge 4.32'deki derişimlerde iyonlar eklendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.36'de verildi.

Çizelge 4.36. Tergitol 15-s-9 ile Cd(II)'nin zenginleştirilmesi üzerine yabancı iyon etkisi

Yabancı iyon	İyon/Analit	Bağıl absorbans
Ni ²⁺	5	0,59
Pb ²⁺	5	0,42
Co ²⁺	5	0,22
Cu ²⁺	5	0,57
K ⁺	1000	0,23
Mg ²⁺	500,0	0,27

4.6.3. Kurşun (II)'nin Zenginleştirilmesinde Yabancı İyon etkisi

Pb(II) iyonlarının Tergitol 15-s-7 ve Tergitol 15-s-9 kullanılarak 2-mercaptobenzothiazole ligandı ile bulutlanma noktası ekstraksiyonuyla zenginleştirilmesinde Bölüm 4.3'de elde edilen optimum parametreler kullanılarak yabancı iyonların etkisi araştırıldı.

4.6.3.1. Tergitol 15-s-7 kullanılarak Kurşun (II)'nin zenginleştirilmesinde yabancı iyon etkisi

Bölüm 4.3.1'de optimum parametreler; pH:8, ligand miktarı: 1,2 mmol/L; 15-s-7: 0,50(m/v), tuz: 0,40 mol/L, hacim 10mL 10 ppm ve zaman: 30 dk olarak bulunmuştur. Bu optimum şartlardaki Pb(II) çözeltilerine Çizelge 4.32'deki derişimlerde iyonlar eklendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.37'de verildi.

Çizelge 4.37. Tergitol 15-s-7 ile Pb(II)'nin zenginleştirilmesi üzerine yabancı iyon etkisi

Yabancı iyon	İyon/Analit	Bağıl absorbans
Ni ²⁺	0,5	0,30
Cd ²⁺	0,5	0,55
Co ²⁺	0,5	0,37
Cu ²⁺	0,5	0,56
K ⁺	100	0,81
Mg ²⁺	50	0,68

4.6.3.2. Tergitol 15-s-9 kullanılarak Kurşun (II)'nin zenginleştirilmesinde yabancı iyon etkisi

Bölüm 4.3.2'de optimum parametreler; pH:8, ligand miktarı: 0,9 mmol/L; 15-s-9: 0,85(m/v), tuz: 0,50 mol/L, hacim 10mL 10 ppm ve zaman: 35 dk olarak bulundu. Bu optimum şartlardaki Pb(II) çözeltilerine Çizelge 4.32'deki derişimlerde iyonlar eklendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.38'de verildi.

Çizelge 4.38. Tergitol 15-s-7 ile Pb(II) iyonlarının zenginleştirilmesi üzerine yabancı iyon etkisi

Yabancı iyon	İyon/Analit	Bağıl absorbans
Ni ²⁺	0,5	0,36
Cd ²⁺	0,5	0,11
Co ²⁺	0,5	0,43
Cu ²⁺	0,5	0,10
K ⁺	100	0,20
Mg ²⁺	50	0,14

4.6.4. Kobalt (II)'nin Zenginleştirilmesinde Yabancı İyon etkisi

Co(II) iyonlarının Tergitol 15-s-7 ve Tergitol 15-s-9 kullanılarak Sodyum diethyldithiokarbamat (NaDDTC) ligandı ile bulutlanma noktası ekstraksiyonuyla zenginleştirilmesinde Bölüm 4.4'de elde edilen optimum parametreler kullanılarak yabancı iyonların etkisi araştırıldı.

4.6.4.1. Tergitol 15-s-7 kullanılarak Kobalt (II)'nin zenginleştirilmesinde yabancı iyon etkisi

Bölüm 4.4.1'de optimum parametreler; pH:4, ligand miktarı: 5 mmol/L; 15-s-7: 0,70(m/v), tuz: 0,50 mol/L, hacim 10mL 7,5 ppm ve zaman: 40 dk olarak bulundu. Bu optimum şartlardaki Co(II) çözeltilerine Çizelge 4.32'deki derişimlerde iyonlar eklendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.39'de verildi.

Çizelge 4.39. Tergitol 15-s-7 ile Co(II)'nin zenginleştirilmesi üzerine yabancı iyon etkisi

Yabancı iyon	İyon/Analit	Bağıl absorbans
Ni ²⁺	0,133	0,35
Cd ²⁺	0,133	0,48
Pb ²⁺	0,133	0,44
Cu ²⁺	0,133	0,60
K ⁺	133,3	0,46
Mg ²⁺	66,7	0,54

4.6.4.2. Tergitol 15-s-9 kullanılarak Kobalt (II)'nin zenginleştirilmesinde yabancı iyon etkisi

Bölüm 4.4.2'de optimum parametreler; pH:4, ligand miktarı: 5 mmol/L; 15-s-9: 0,80(m/v), tuz: 0,65 mol/L, hacim 10mL 7,5 ppm ve zaman: 20 dk olarak bulunmuştur. Bu optimum şartlardaki Co(II) çözeltilerine Çizelge 4.32'deki derişimlerde iyonlar eklendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.40'de verildi.

Çizelge 4.340. Tergitol 15-s-9 ile Co(II)'nin zenginleştirilmesi üzerine yabancı iyon etkisi

Yabancı iyon	İyon/Analit	Bağıl absorbans
Ni ²⁺	0,133	0,30
Cd ²⁺	0,133	0,10
Pb ²⁺	0,133	0,15
Cu ²⁺	0,133	0,55
K ⁺	133,3	0,21
Mg ²⁺	66,7	0,21

4.6.5. Nikel (II)'nin Zenginleştirilmesinde Yabancı İyon etkisi

Ni(II) iyonlarının Tergitol 15-s-7 ve Tergitol 15s-9 kullanılarak α -benzil dioksim (BDO) ligandı ile bulutlanma noktası ekstraksiyonuyla zenginleştirilmesinde Bölüm 4.5'de elde edilen optimum parametreler kullanılarak yabancı iyonların etkisi araştırıldı.

4.6.5.1. Tergitol 15-s-7 kullanılarak Ni(II)'nin zenginleştirilmesinde yabancı iyon etkisi

Bölüm 4.5.1'de optimum parametreler; pH:9, ligand miktarı: 3 mmol/L; 15-s-7: 0,65(m/v), tuz: 0,50 mol/L, hacim 100mL 0,75 ppm ve zaman: 35 dk olarak bulundu. Bu optimum şartlardaki Ni(II) çözeltilerine Çizelge 4.32'deki derişimlerde iyonlar eklendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.41'de verildi.

Çizelge 4.41. Tergitol 15-s-7 ile Ni(II)'nin zenginleştirilmesi üzerine yabancı iyon etkisi

Yabancı iyon	İyon/Analit	Bağıl absorbands
Co ²⁺	1,333	0,41
Cd ²⁺	1,333	0,39
Pb ²⁺	1,333	1,01
Cu ²⁺	1,333	0,58
K ⁺	1333	0,20
Mg ²⁺	667	1,07

4.6.5.2. Tergitol 15-s-9 kullanılarak Nikel (II)'nin zenginleştirilmesinde yabancı iyon etkisi

Bölüm 4.5.2'de optimum parametreler; pH:9, ligand miktarı: 5 mmol/L; 15-s-9: 0,85(m/v), tuz: 0,55 mol/L, hacim 50mL 1,5 ppm ve zaman: 40 dk olarak bulunmuştur. Bu optimum şartlardaki Ni(II) çözeltilerine Çizelge 4.32'deki derişimlerde iyonlar eklendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.42'de verildi.

Çizelge 4.42. Tergitol 15-s-9 ile Ni(II)'nin zenginleştirilmesi üzerine yabancı iyon etkisi

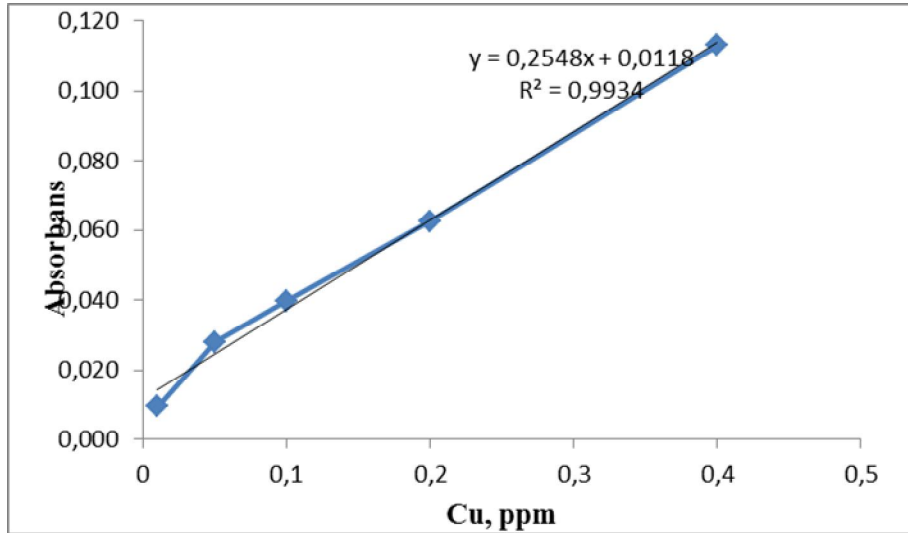
Yabancı iyon	İyon/Analit	Bağıl absorbands
Co ²⁺	0,666	0,60
Cd ²⁺	0,666	0,45
Pb ²⁺	0,666	0,46
Cu ²⁺	0,666	0,50
K ⁺	667	0,34
Mg ²⁺	333	0,98

4.7. Yöntemin Kalibrasyon Grafiği ve Gözlenebilme Sınırının Elde Edilmesi

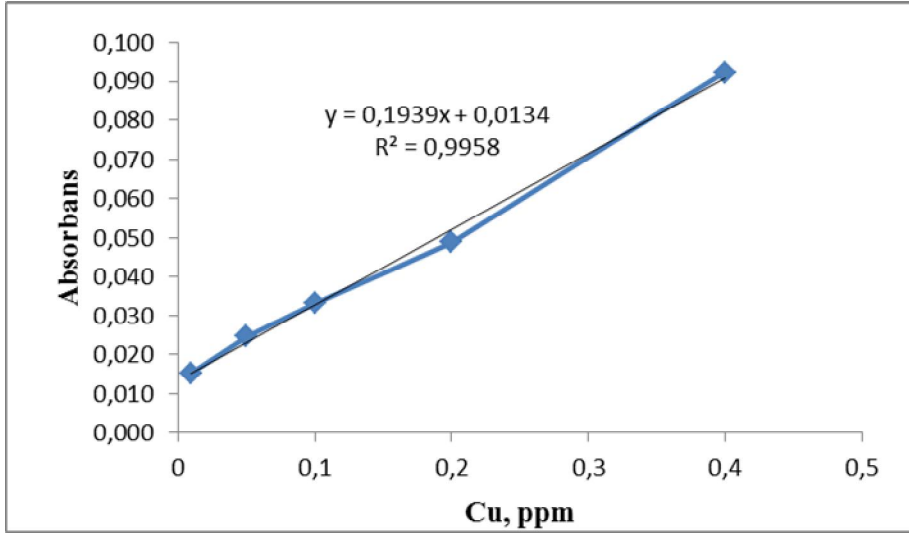
4.7.1. Bakır (II) İçin Kalibrasyon Grafiği ve Gözlenebilme Sınırı Elde Edilmesi

Cu(II) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesinde Bölüm 4.1.1’de elde edilen optimum parametreler ve Tergitol 15-s-7 kullanılarak 0,01-0,40 ppm aralığında lineer kalibrasyon eğrisi elde edildi. Elde edilen doğru denklemi $y = 0,2548x + 0,0118$ ve korelasyon katsayısı 0,9934’dir. LOD hesaplanması amacıyla, 10 adet 0,01 ppm Cu(II) çözeltilerine Bölüm 3.5’de bahsedilen CPE uygulandı ve elde edilen çözeltiler AAS de okunarak standart sapması hesaplandı. LOD değeri 9,8 ng/mL olarak bulundu. Kalibrasyon grafiği Şekil 4.31’de verildi.

Bölüm 4.1.2’de elde edilen optimum parametreler ve Tergitol 15-s-9 kullanılarak 0,01- 0,40 ppm aralığında lineer kalibrasyon eğrisi elde edildi. Elde edilen doğru denklemi $y = 0,1939x + 0,0134$ ve korelasyon katsayısı 0,9958 olarak bulundu. LOD için, 10 adet 0,01 ppm Cu(II) çözeltilerine Bölüm 3.5’de bahsedilen CPE uygulandı ve elde edilen çözeltiler AAS de okunarak standart sapması hesaplandı. LOD değeri 14,2 ng/mL olarak bulundu. Kalibrasyon grafiği Şekil 4.32’de verildi.



Şekil 4.31. Tergitol 15-s-7 ile Cu(II)'nin lineer kalibrasyon grafiği



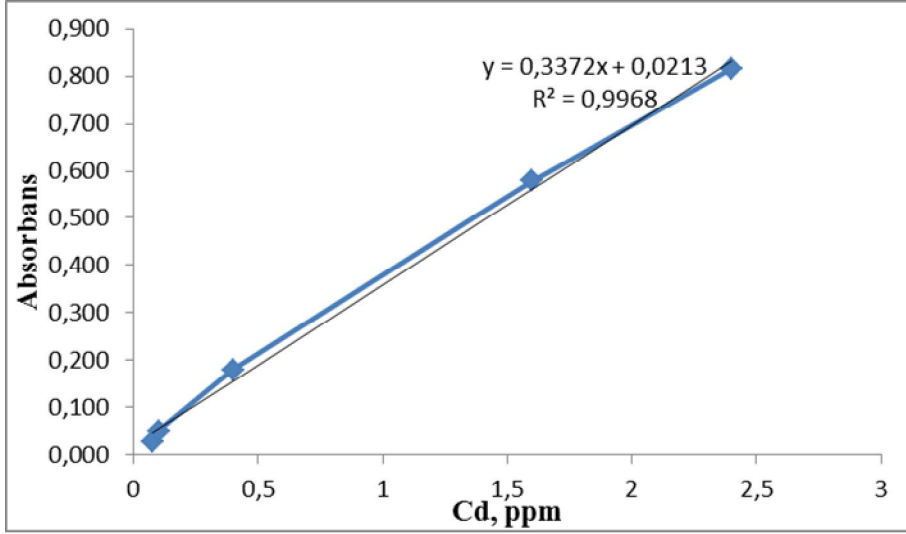
Şekil 4.32. Tergitol 15-s-9 ile Cu(II)'nin lineer kalibrasyon grafiği

4.7.2. Kadmiyum (II) İçin Kalibrasyon Grafiği ve Gözlenebilme Sınırı Elde Edilmesi

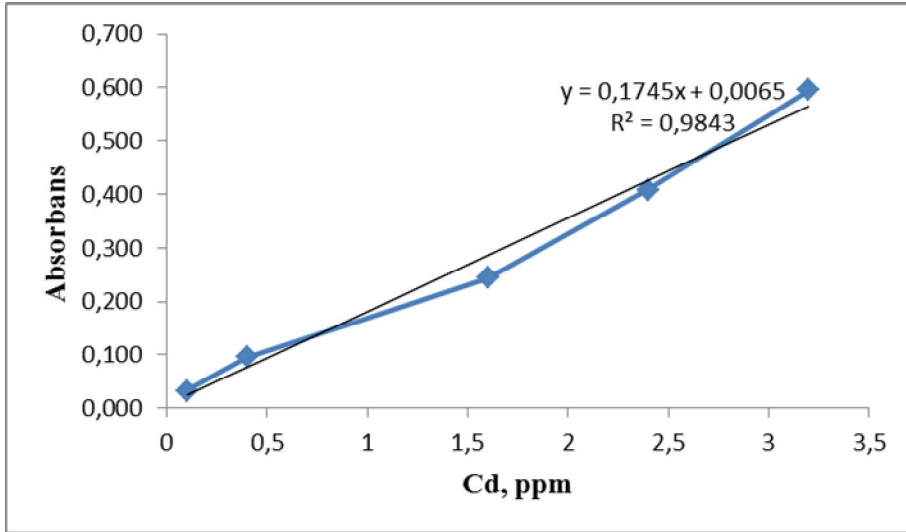
Cd(II) iyonlarının Tergitol 15-s-7 ile zenginleştirilmesinde Bölüm 4.2.1'de elde edilen optimum parametreler kullanılarak 0,07-2,40 ppm aralığında lineer kalibrasyon eğrisi elde edildi. Elde edilen doğru denklemi $y=0,3372x+0,0213$ ve korelasyon katsayısı 0,9968'dir. LOD hesaplanması amacıyla, 10 adet 0,025 ppm Cd(II) çözeltilerine Bölüm 3.5'de bahsedilen CPE uygulandı ve elde edilen çözeltiler AAS de okunarak standart sapması hesaplandı. LOD değeri 8,9 ng /mL olarak bulundu. Kalibrasyon grafiği Şekil 4.33'de verildi.

Bölüm 4.2.2'de elde edilen optimum parametreler ve Tergitol 15-s-9 kullanılarak 0,10- 3,20 ppm aralığında lineer kalibrasyon eğrisi elde edildi. Elde edilen doğru denklemi $y= 0,1745 x - 0,0065$ ve korelasyon katsayısı 0,9843 olarak bulunmuştur. LOD için, 10 adet 0,1 ppm Cd(II) çözeltilerine Bölüm 3.5'de bahsedilen CPE uygulandı ve elde edilen çözeltiler AAS de okunarak standart

sapması hesaplandı. LOD değeri 15,8 ng/mL olarak bulundu. Kalibrasyon grafiği Şekil 4.34’de verildi



Şekil 4.33. Tergitol 15-s-7 ile Cd(II)’nin lineer kalibrasyon grafiği

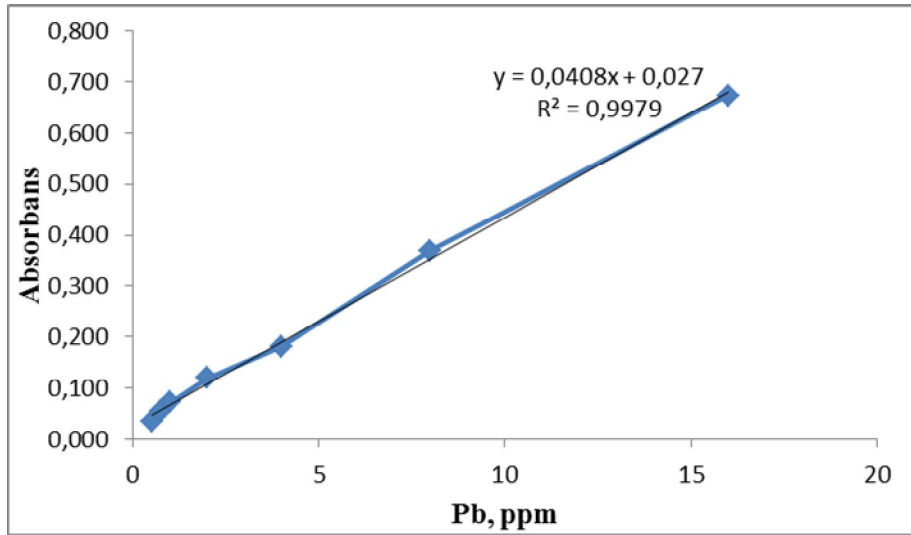


Şekil 4.34. Tergitol 15-s-9 ile Cd(II)’nin lineer kalibrasyon grafiği

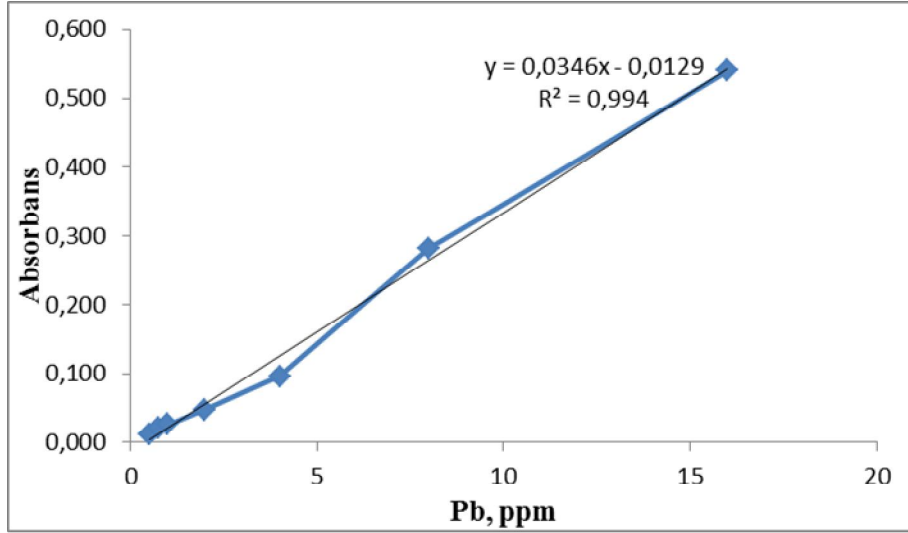
4.7.3. Kurşun (II) İçin Kalibrasyon Grafiği ve Gözlenebilme Sınırı Elde Edilmesi

Pb(II) iyonlarının Tergitol 15-s-7 kullanılarak zenginleştirilmesinde Bölüm 4.3.1’de elde edilen optimum parametreler kullanılarak 0,50-16,0 mg/L aralığında lineer kalibrasyon eğrisi elde edildi. Elde edilen doğru denklemi $y=0,0408x+0,027$ ve korelasyon katsayısı 0,9979’dır. LOD hesaplanması amacıyla, 10 adet 0,5 ppm Pb(II) çözeltilerine Bölüm 3.5’de bahsedilen CPE uygulandı ve elde edilen çözeltiler AAS de okunarak standart sapması hesaplandı. LOD değeri 22,5 ng /mL olarak bulundu. Kalibrasyon grafiği Şekil 4.35’de verildi.

Bölüm 4.3.2’de elde edilen optimum parametreler ve Tergitol 15-s-9 kullanılarak 0,50- 16,0 mg/L aralığında lineer kalibrasyon eğrisi elde edildi. Elde edilen doğru denklemi $y=0,0346x-0,0129$ ve korelasyon katsayısı 0,994 olarak bulundu. LOD için, 10 adet 0,5 ppm Pb(II) çözeltilerine Bölüm 3.5’de bahsedilen CPE uygulandı ve elde edilen çözeltiler AAS de okunarak standart sapması hesaplandı. LOD değeri 37,5 ng /mL olarak bulundu. Kalibrasyon grafiği Şekil 4.36’da verildi.



Şekil 4.35. Tergitol 15-s-7 ile Pb(II)'nin lineer kalibrasyon grafiği

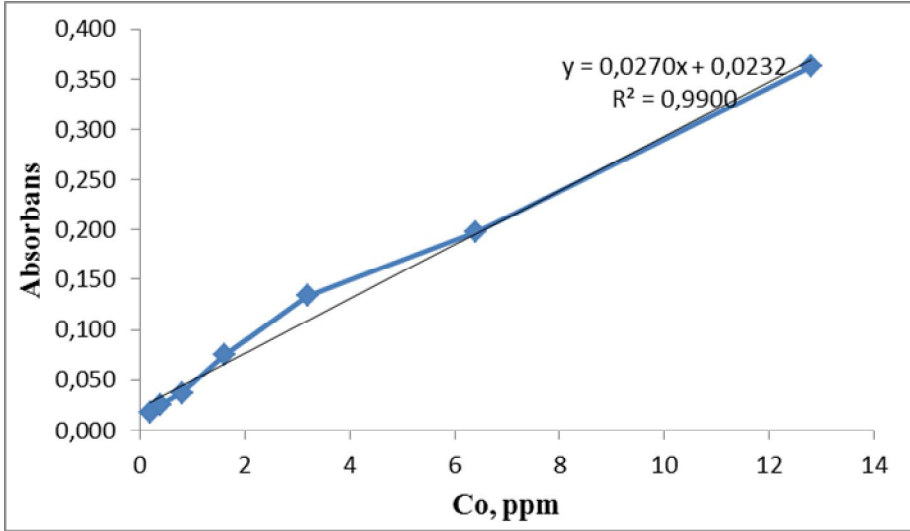


Şekil 4.36. Tergitol 15-s-9 ile Pb(II)'nin lineer kalibrasyon grafiği

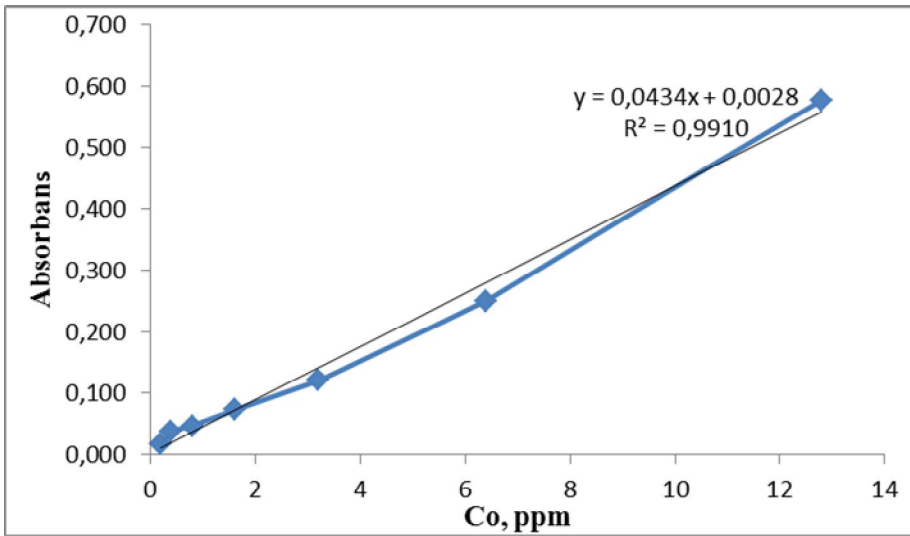
4.7.4. Kobalt (II) İçin Kalibrasyon Grafiği ve Gözlenebilir Sınırı Elde Edilmesi

Co(II) iyonlarının Tergitol 15-s-7 kullanılarak zenginleştirilmesinde Bölüm 4.4.1'de elde edilen optimum parametreler 0,20-12,8 ppm aralığında lineer kalibrasyon eğrisi elde edildi. Elde edilen doğru denklemi $y=0,027x+0,0232$ ve korelasyon katsayısı 0,9900'dir. LOD hesaplanması amacıyla, 10 adet 0,2 ppm Co(II) çözeltilerine Bölüm 3.5'de bahsedilen CPE uygulandı ve elde edilen çözeltiler AAS de okunarak standart sapması hesaplandı. LOD değeri 18,2 ng /mL olarak bulundu. Kalibrasyon grafiği Şekil 4.37'de verildi.

Bölüm 4.4.2'de elde edilen optimum parametreler ve Tergitol 15-s-9 kullanılarak 0,20- 12,8 ppm aralığında lineer kalibrasyon eğrisi elde edildi. Elde edilen doğru denklemi $y=0,0434+0,0028x$ ve korelasyon katsayısı 0,9910 olarak bulunmuştur. LOD için, 10 adet 0,2 ppm Co(II) çözeltilerine Bölüm 3.5'de bahsedilen CPE uygulandı ve elde edilen çözeltiler AAS de okunarak standart sapması hesaplandı. LOD değeri 21,2 ng /mL olarak bulundu. Kalibrasyon grafiği Şekil 4.38'de verildi.



Şekil 4.37. Tergitol 15-s-7 ile Co(II)'nin lineer kalibrasyon grafiği

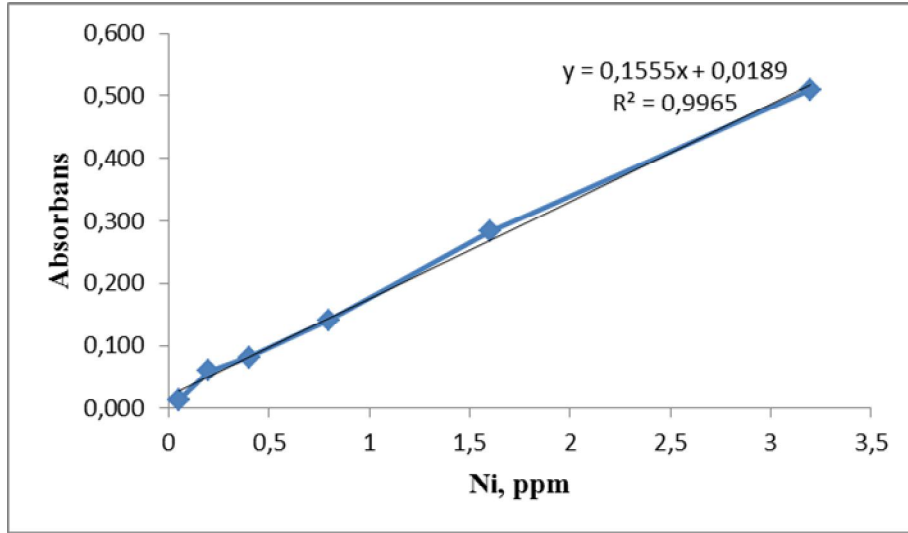


Şekil 4.38. Tergitol 15-s-9 ile Co(II)'nin lineer kalibrasyon grafiği

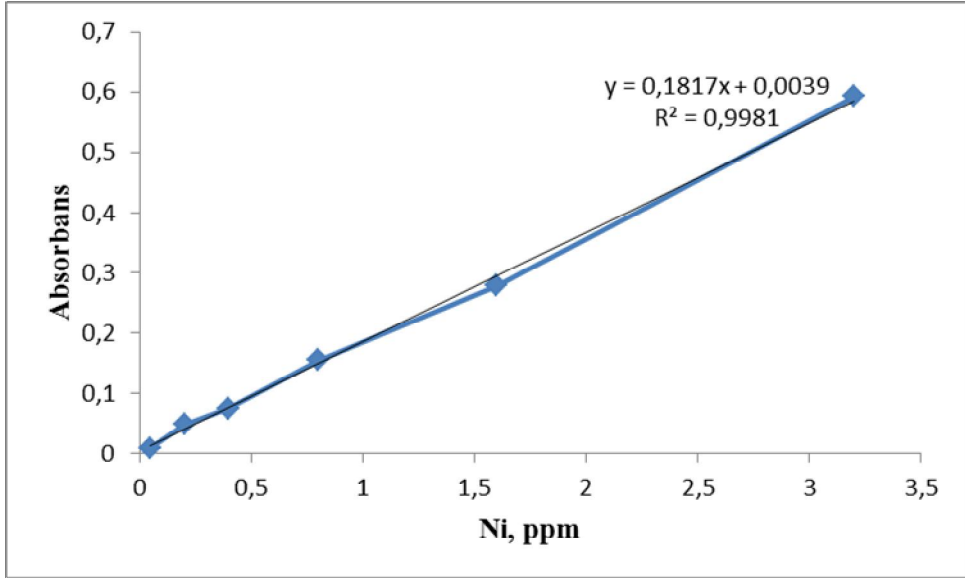
4.7.5. Nikel (II) İçin Kalibrasyon Grafiği ve Gözlenebilme Sınırı Elde Edilmesi

Ni(II) iyonlarının Tergitol 15-s-7 ile zenginleştirilmesinde Bölüm 4.5.1'de elde edilen optimum parametreler kullanılarak 0,05-3,20 ppm aralığında lineer kalibrasyon eğrisi elde edildi. Elde edilen doğru denklemini $y=0,1555x+0,0189$ ve korelasyon katsayısı 0,9965'dir. LOD hesaplanması amacıyla, 10 adet 0,05 ppm Ni(II) zeltilerine Bölüm 3.5'de bahsedilen CPE uygulandı ve elde edilen zeltiler AAS de okunarak standart sapması hesaplandı. LOD değeri 6,9 ng /mL olarak bulundu. Kalibrasyon grafiği Şekil 4.39'da verildi.

Bölüm 4.5.2'de elde edilen optimum parametreler ve Tergitol 15-s-9 kullanılarak 0,05- 3,20 ppm aralığında lineer kalibrasyon eğrisi elde edildi. Elde edilen doğru denklemini $y=0,1817x+0,0039$ ve korelasyon katsayısı 0,9981 olarak bulundu. LOD için, 10 adet 0,05 ppm Ni(II) zeltilerine Bölüm 3.5'de bahsedilen CPE uygulandı ve elde edilen zeltiler AAS de okunarak standart sapması hesaplandı. LOD değeri 6,6 ng /mL olarak bulundu. Kalibrasyon grafiği Şekil 4.40'da verildi.



Şekil 4.39. Tergitol 15-s-7 ile Ni(II)'nin lineer kalibrasyon grafiği



Şekil 4.40. Tergitol 15-s-9 ile Ni(II)'nin lineer kalibrasyon grafiği

4.8. Sertifikalı Standart Referans Maddenin Analizi

Geliştirilen zenginleştirme yöntemi, “Community Bureau of Reference, Belgium” enstitüsünden sağlanan BCR 146R- endüstriyel kaynaklı atık su çamuru örneğine uygulandı. Örnek, mikrodalga çözünürleştirme sistemi kullanılarak çözünür hale getirildi. Sonuçlar, Çizelge 4.43’de verildi. Tergitol 15-s-7 ile % 88,3- 104 arasında geri kazanım sağlanırken, Tergitol 15-s-9 ile % 75,0-103 arasında geri kazanım sağlandı.

Çizelge 4.43. Standart referans madde analiz N=3

	Sertifikalı değer(mg/kg)	Tergitol 15-s-7		Tergitol 15-s-9	
		Bulunan değer (mg/kg)	% Geri kazanım	Bulunan değer (mg/kg)	% Geri kazanım
Cu	838±16	844±13	101,0	862±15	103,0
Cd	18,8±0,5	16,6±3,0	88,3	14,1±3,5	75,0
Pb	609±14	631±17	104,0	569±15	93,4
Co	7,39±0,3	6,00±1,8	81,7	5,80±1,5	77,8
Ni	70,0±5,0	64,4±3,2	92,0	52,8±4,6	75,4

4.9. Yönteminin Çeşitli Su Örneklerine Uygulanması

Geliştirilen yönteminin gerçek örneklere uygulanabilirliği 3 farklı doğal örnek suyuna uygulanarak incelendi. Köyceğiz gölü, Bafa gölü ve Yuvarlakçay'dan alınan örneklere uygulandı. Sonuçlar, Çizelge 4.44, 4.45 ve 4.46'de verildi. Bulunan sonuçlardan hesaplanan geri kazanım değerleri, Tergitol 15-s-7 için, % 83,0- 110,0 aralığında değişiklik göstermektedir ve bağıl standart sapmalar % 10'nun altındadır. Tergitol 15-s-9 için, geri kazanım değerleri % 71,0- 100,0 aralığında değişiklik göstermekte ve bağıl standart sapmalar % 11'in altındadır. Sonuçlardan, zenginleştirme yönteminde sentetik çözeltilerde olduğu gibi gerçek su örneklerinde de Tergitol 15-s-7 kullanıldığı durumlarda Tergitol 15-s-9'a göre daha doğruya yakın ve güvenilir sonuçlar verdiği görülmektedir.

Çizelge 4.44. Yuvarlak çay örneği sonuçları N=3

Yuvarlak Çay	Eklene (µg/L)	Bulunan (Tergitol 15-s-7) (µg/L)	%Geri Kazanım	Bulunan (Tergitol 15-s-9) (µg/L)	%Geri Kazanım
Cu(µg/L)	-	4,90±0,9	-	4,50±1,6	-
	5	10,3±1,2	108,0	8,50±1,9	80,0
	20	25,9±1,6	105,0	21,1±2,2	83,0
Cd(µg/L)	-	1,90±1,3	-	-	-
	5	6,10±1,9	84,0	4,25±1,8	85,0
	20	20,2±3,2	91,5	16,6±2,4	82,8
Pb(µg/L)	-	94,0±8,0	-	87,0±7,0	-
	5	99,4±4,5	91,0	91,1±3,7	81,0
	20	111±5,2	83,0	104±4,8	83,0
Co(µg/L)	-	105±9,0	-	101±10	-
	5	109±7,5	96,0	106±4,6	93,0
	20	124±8,1	95,0	119±7,8	91,0
Ni(µg/L)	-	158±9,7	-	168±6,0	-
	5	163±9,2	95,0	172±9,5	71,0
	20	177±9,7	94,5	183±9,9	72,8

Çizelge 4.45. Köyceğiz gölü örneği sonuçları N=3

Köyceğiz gölü	Eklenen (µg/L)	Bulunan (Tergitol 15-s-7)(µg/L)	%Geri Kazanım	Bulunan (Tergitol 15-s-7)(µg/L)	%Geri Kazanım
Cu(µg/L)	-	4,40±1,2	-	4,10±0,9	-
	5	9,60±1,6	104,0	9,10±1,9	100,0
	20	25,3±2,1	105,0	21,9±2,2	89,0
Cd(µg/L)	-	-	-	-	-
	5	4,20±0,8	84,0	4,10±1,1	82,0
	20	17,6±1,7	88,0	17,0±1,5	85,0
Pb(µg/L)	-	103±6,0	-	95,5±4,5	-
	5	108±7,2	96,0	99,5±9,0	80,0
	20	121±6,8	89,5	112±7,7	84,5
Co(µg/L)	-	114±8,0	-	111±11	-
	5	118±8,7	93,0	116±7,6	90,0
	20	133±6,8	96,0	129±6,5	92,0
Ni(µg/L)	-	151±10	-	159±9,0	-
	5	156±8,3	94,8	163±8,5	77,0
	20	170±8,8	96,2	174±7,8	75,0

Çizelge 4.46. Bafa gölü örneği sonuçları N=3

Bafa gölü	Eklenen (µg/L)	Bulunan (Tergitol 15-s-7)(µg/L)	%Geri Kazanım	Bulunan (Tergitol 15-s-9)(µg/L)	%Geri Kazanım
Cu(µg/L)	-	3,70±1,3	-	3,50±1,1	-
	5	9,20±1,9	110,0	7,90±1,3	88,0
	20	24,7±1,9	105,0	21,4±1,7	89,5
Cd(µg/L)	-	-	-	-	-
	5	4,20±0,9	84,0	4,20±1,1	83,0
	20	17,3±1,4	86,3	16,9±1,7	84,3
Pb(µg/L)	-	29,4±6,2	-	23,9±3,5	-
	5	34,1±7,4	95,0	28,0±7,1	82,0
	20	48,2±7,9	94,0	39,9±8,2	80,0
Co(µg/L)	-	136±9,9	-	121±10	-
	5	141±6,9	96,0	126±6,2	92,0
	20	156±7,1	97,0	139±5,4	90,0
Ni(µg/L)	-	85,4±9,0	-	78,0±4,5	-
	5	90,3±8,7	98,0	81,9±6,9	78,0
	20	105±7,8	97,4	93,1±7,5	75,4

5. SONUÇ

Bu çalışmada; Cu(II), Cd(II), Pb(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının alevli AAS ile tayinleri öncesi bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi ve Taguchi Deneysel Tasarımı kullanılarak analiz koşullarının optimizasyonu araştırıldı. Burada yüzey aktif madde olarak metallerin bulutlanma noktası ekstraksiyonu çalışmalarında bugüne kadar denenmemiş olan Tergitol 15-s-7 ve Tergitol 15-s-9 kullanılarak bir yöntem geliştirildi.

Bu yüzey aktif maddeler kolayca biyodegrede edilebilirler ve çevre dostudurlar. Suda ve pek çok klorlu çözücü ve organik çözücüde çözünürler. Ayrıca seyreltik asit, baz ve tuzların varlığında kimyasal olarak kararlıdırlar. Anyonik, katyonik ve diğer non iyonik yüzey aktif maddelerle bir arada bulunabilir.

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu, son yıllarda çok kullanılan önemli bir ayırma ve ekstraksiyon yöntemidir. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodu ile yapılan çalışmalarda; seçilen ligandın yapısı ve miktarı, çözelti pH'sı, kullanılacak yüzey aktif madde türü ve miktarı, tuz etkisi, örnek hacmi ve zaman araştırılması gereken değişkenlerdir.

Taguchi, geliştirdiği ortogonal dizinler sayesinde yapılacak olan deneyleri önemli ölçüde azaltmış, bu da zaman ve maliyet kaybının artmasını engellemiştir. Tasarladığımız deney sonucunda, istediğimiz amaca ulaşmak Taguchi deneysel tasarımı ile daha hızlı olmaktadır.

Yöntemin optimizasyonu için, çözelti pH'sı, yüzey aktif madde miktarı, ligand miktarı, tuz etkisi, örnek hacmi ve zaman olmak üzere 6 parametre için 5 seviye belirlenerek TAGUCHİ DENEYSEL TASARIMI yapılarak araştırıldı ve sonuçlar istatistiksel analiz uygulanarak değerlendirildi. Elde edilen optimum şartlarda metal iyonları için kalibrasyon grafiği çizildi ve gözlenebilme sınırı hesaplandı. Ayrıca sertifikalı standart madde kullanılarak yöntemin kesinliği araştırıldı. Geliştirilen yöntem doğal örneklerle uygulanarak çalışılan metallerin tayinleri yapılmaya çalışıldı.

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu çalışmalarında genellikle yüzey aktif maddece yoğun faz altta kalmaktadır. Metal iyonlarının zenginleştirmesinde ilk defa

kullanılan Tergitol 15-s-7 ve Tergitol 15-s-9 yüzey aktif maddelerinin yoğunluğunun 1'den küçük olması nedeniyle yüzey aktif maddece yoğun faz üstte kaldı. Sulu faz alt kısımdan bir pipet yardımıyla çekilmiştir ve soğutma yapmaya gerek kalmadan iki faz birbirinden kolaylıkla ayrılabilirdi.

Ayrıca, deney tasarımına farklı bir bakış açısı getiren Taguchi deneysel metodu; metal iyonlarının alevli AAS ile tayinleri öncesi uyguladığımız bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodu ile kombine edilmiştir. Metal iyonlarının doğal örneklerde zenginleştirilmesinde Taguchi deneysel tasarım yöntemi kullanılarak parametrelerin optimizasyonu sağlanmıştır. Bulutlanma noktası ekstraksiyonunu etkileyen çözelti pH'sı, ligand miktarı, yüzey aktif madde miktarı, tuz etkisi, örnek hacmi ve zaman olmak üzere 6 parametre için 5 seviye belirlenmişti. Çalışmada belirlenen faktörler 6 adet ve herbiri 5 seviyeli olduğu için $L_{25}(5^6)$ ortogonal dizini kullanılmış ve 2 tekrar yapıldı. Normal şartlarda bu deneyi yapmak için 5^6 kere yani 15625 adet deney yapmak gereklidir. Taguchi ortogonal dizinleri sayesinde deney sayısı 25^6 'e düşmüştür. Bu da bize zaman ve maliyet kazancı sağlamıştır. Geri kazanım üzerine etkisi olan parametreleri belirlemek için Minitab paket programı kullanılmıştır. ANOVA analiz yapılmış ve tüm parametrelerin geri kazanım üzerine etkileri belirlenmiştir.

Metal iyonlarının sentetik çözeltiler ile gerçekleştirilen optimum şartlardaki geri kazanımı Tergitol 15-s-7 ile %92,9-99,5 arasında, Tergitol 15-s-9 ile 74,2-88,7 arasında geri kazanım elde edildi.

Tüm metal iyonları için yöntemin gözlenebilme sınırı belirlenmiştir. Tergitol 15-s-7 kullanıldığında 6,90- 22,5 ng/mL, Tergitol 15-s-9 kullanıldığı durumda 6,62-37,5 ng/mL aralığında değişiklik göstermektedir.

Önerilen zenginleştirme yöntemi endüstriyel kaynaklı atık su çamuru örneğine (BCR 146R) uygulanmıştır. Yöntem, Tergitol 15-s-7 ile standart referans maddeye uygulanması durumunda elde edilen sonuçlar, Tergitol 15-s-9 ile uygulanması durumunda referans değerlerle daha uyumlu sonuçlar vermiştir.

Geliştirilen zenginleştirme yöntemi ile standart eklenmiş çeşitli su örneklerinde çalışılan iyonlar, Tergitol 15-s-9'a göre Tergitol 15-s-7 ile çalışılması durumunda daha yüksek doğrulukla tayin edilebilmiştir. Bulunan sonuçlardan hesaplanan geri

kazanım değerleri Tergitol 15-s-7 için, % 83,0- 110,0 aralığında değişiklik göstermektedir ve bağıl standart sapmalar % 10'nun altındadır. Tergitol 15-s-9 için, geri kazanım değerleri % 71,0- 100,0 aralığında değişiklik göstermekte ve bağıl standart sapmalar % 11'in altındadır.

Geliştirilen zenginleştirme yönteminde elde edilen analitiksel performans Tergitol 15-s-7 kullanılması durumunda, Tergitol 15-s-9 kullanılması durumuna göre daha pozitif sonuçlar vermiştir.

Sonuç olarak geliştirilen bulutlanma noktası ekstraksiyonu uygulaması hızlı ve maliyeti düşük bir yöntemdir. Yüzey aktif madde olarak kullanılan Tergitol 15-s-7 ve Tergitol 15-s-9'un literatürde aromatik hidrokarbonların bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesinde kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Fakat metal iyonlarının zenginleştirilmesinde kullanıldığı çalışmalar mevcut değildir. Bu açıdan değerlendirildiğinde çalışmamız bir ilk olarak sunulabilir.

Yöntemin çeşitli su örneklerinde Cu(II), Cd(II), Pb(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının belirlenmesi çalışmalarına katkıda bulunacağı düşünülmektedir.

Çizelge 5.1-5.5 arasında çalışılan metal iyonlarının analitiksel performansını gösteren bazı değerler birarada verilmiştir.

Çizelge 5.1. Cu(II) için analitik değerlendirme

Cu(II) iyonu	Ort. % geri kazanım	Tahmin edilen % geri kazanım	Deneylerde elde edilen en yüksek % geri kazanım	LOD (ng/mL)	Standart referans madde % geri kazanım
15-s-7	99,5	95,3	67,1	9,8	101,0
15-s-9	81,3	79,3	59,1	14,2	103,0

Çizelge 5.2. Cd(II) için analitik değerlendirme

Cd(II) iyonu	Ort. % geri kazanım	Tahmin edilen % geri kazanım	Deneylerde elde edilen en yüksek % geri kazanım	LOD (ng/mL)	Standart referans madde % geri kazanım
15-s-7	92,9	95,1	84,4	8,9	88,3
15-s-9	87,5	85,8	81,2	15,8	75,0

Çizelge 5.3. Pb(II) için analitik değerlendirme

Pb(II) iyonu	Ort. % geri kazanım	Tahmin edilen % geri kazanım	Deneyleerde elde edilen en yüksek % geri kazanım	LOD (ng/mL)	Standart referans madde % geri kazanım
15-s-7	95,9	97,5	91,6	22,5	103,0
15-s-9	84,8	82,8	82,8	37,5	93,4

Çizelge 5.4. Co(II) için analitik değerlendirme

Co(II) iyonu	Ort. % geri kazanım	Tahmin edilen % geri kazanım	Deneyleerde elde edilen en yüksek % geri kazanım	LOD (ng/mL)	Standart referans madde % geri kazanım
15-s-7	95,2	94,1	82,4	18,2	81,7
15-s-9	88,7	91,3	79,4	21,2	77,8

Çizelge 5.5. Ni(II) için analitik değerlendirme

Ni(II) iyonu	Ort. % geri kazanım	Tahmin edilen % geri kazanım	Deneyleerde elde edilen en yüksek % geri kazanım	LOD (ng/mL)	Standart referans madde % geri kazanım
15-s-7	96,4	103	85,3	6,9	92,0
15-s-9	74,2	63,1	58,3	6,6	75,4

Geliştirdiğimiz yöntemde herbir metal iyonu için farklı ligandlar kullanıldı ve herbiri tek tek zenginleştirilmeye çalışıldı. Yönteme farklı bir boyut kazandırmak amacıyla bundan sonraki çalışmalarımızda, metal iyonları her ligand ile ardışık bir şekilde farklı pH, ligand derişimi ve yüzey aktif madde derişimleri denenerek zenginleştirilmesi çalışılacaktır. Bu şekilde, çalışmayı daha pratik hale getirebileceğimizi düşünmekteyiz.

Ayrıca, geliştirdiğimiz bu yöntemde madde miktarını sabit tutarak toplam çözelti hacmi değiştirildi, böylece metal derişimi çok yüksek (~ 10 ppm) koşullarda yüksek geri kazanım oranlarına ulaşılmıştır. Bu durum, elbette sürpriz olmamalıdır. Bir analizde beklenen düşük analit derişimlerinde yüksek geri kazanım oranlarına ulaşmaktır. Bu nedenle, bundan sonraki çalışmalarda metal iyonu miktarını sabit tutmak yerine derişim sabit tutularak hacmin değiştirilmesi, böylece daha düşük analit derişimleri için optimum şartların arandığı bir yaklaşımın denemesi önerilir.

KAYNAKLAR

- Açar, Ö. 2001. Production of a sample automotive part by integration of rapid prototyping and a precision casting process, Bogaziçi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Akgün, E.K. 2007. Karbon dioksit ile doyurulmuş sularda kalsine uleksitin çözünürlüğünün optimizasyonu, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum.
- Altınbilek, Y. 2001 Şanzıman giriş mili imalatındaki proses parametrelerine taguchi metodunun uygulanması, İstanbul.
- Anthemidis, A.N., Zachariadis, G.A., Farastelis, G.C., Stratis, J.A., 2004, Online liquid-liquid extraction system using a new phase separator for flame atomic absorption spectrometric determination of ultratrace cadmium in natural waters, **Talanta** 62: 437-443.
- Armağan, F. 2000. Kolonda Katı Faz Özütleme ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
- Arora, M., Kiran, B., Rani, S., Rani, A., Kaur, B., Mittat, N. 2008. Heavy metal accumulation in vegetables irrigated with water from different sources, **Food Chemistry**. 111:811-815.
- Atkins, P.W. 2005. Physical Chemistry, Sixth Edition, Oxford University Press, pp. 702-704.
- Bağ, H., 1998. Bazı Elementlerin Mikroorganizma İmmobilize Edilmiş Sepiolitte Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayinleri, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara.
- Bayrak, Z. 1996 Taguchi yönteminin kalite kontrolüne uygulanması, Kocaeli Üniversitesi, Yüksek lisans tezi, Kocaeli.
- Baytak, S., Türker, A.R. 2005. The use of agrobacterium tumefaciens immobilized on Amberlite XAD-4 as a new biosorbent for the column preconcentration of iron (III), cobalt(II), manganese(II) and chromium (III), **Talanta**, 65: 938 – 945.
- Belçer, E.M., 2007. Eser Element Ayrılmasında Bulutlanma Noktası Özütleme Metodunun Uygulanması, , Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

- Bezerra M.A., Conceição A.L.B., Ferreira S.L.C. 2004. Doehlert matrix for optimisation of procedure for determination of nickel in saline oil-refinery effluents by use of flame atomic absorption spectrometry after preconcentration by cloud-point extraction. **Anal Bioanal Chem**, 378:798–803.
- Bin Hu, X.Z., Mingfang Li, Z.J. 2005. Cloud point extraction for speciation of chromium in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Water Research**. 39: 589-595.
- Büyükpatır, E. 2000. Altın, Palladyum ve Platinin Amberlit XAD-7 dolgulu kolanla katı faz ekstraksiyonu, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
- Canıyılmaz, E. 2001 Kalite geliştirmede Taguchi metodu ve bir uygulama, Gazi Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Chen J., Xiao S., Wu X., Fang K., Liu W. 2005. Determination of lead in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. **Talanta**, 67: 992–996.
- Coelho, L.M., Arruda, M.A.Z. 2005. Preconcentration procedure using cloud point extraction in the presence of electrolyte for cadmium determination by flame atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**. 60: 743- 748
- Çandır, S. 2007. Sulu Ortamdaki Bazı Eser Metal İyonlarının AAS ile Tayinleri Öncesi Miseller Sistem Ekstraksiyonu ile Zenginleştirilmesi. Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
- Çelik, C. 1993 Kalite geliştirmede tasarım eniyileme problemine taguchi yöntemlerinin uygulanmasında sistematik bir yaklaşım, Anadolu Üniversitesi, Doktora Tezi, Eskişehir.
- Çetin, V., 2006. Amberlite XAD-1180 / tiyosalisilik asit şelat yapıcı reçine ile katı faz ekstraksiyonu sonrası bazı eser metallerin FAAS ile tayini. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
- Çopur M., Özmetin C., Özmetin E., Kocakerim M.M. 2004. Optimization study of the leaching of roasted zinc sulphide concentrate with sulphuric acid solutions. **Chemical Engineering and Processing**, 43: 1007–1014.
- Efeçinar, . 2009. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Metal İyonlarının Tayini için Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

- Evangelos K.P., Dimosthenis L.G., Miltiades I.K. 2005. Micelle-mediated separation and cloud-point extraction, **Trens in Analytical Chemistry**, 24: 426 - 436.
- Evangelos, K.P., Dimosthenis, L.G., Miltiades, I.K., 2005, Micelle-mediated separation and cloud-point extraction, **Trends in Analytical Chemistry** 24: 426-436.
- Fathi, S.A.M., Yaftian, M.R. 2009. Cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometry determination of trace amounts of copper (II) ions in water samples. **Journal of Colloid and Interface Science**. 334:167-170.
- Ghaedi, M. 2007. Selective and sensitized spectrophotometric determination of trace amounts of Ni(II) ion using α -benzyl dioxime in surfactant media, **Spectrochimica Acta Part A**. 66: 295–301
- Ghambarian, M., Yamini, Y., Saleh, A., Shariati, S., Yazdanfar, N. 2009. Taguchi OA_{16} orthogonal array design for the optimization of cloud point extraction for selenium determination in environmental and biological samples by tungsten- modified tube electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**. 78: 970-976.
- Gil R.A., Gásquez J.A., Olsina R., Martinez L.D., Cerutti S. 2008. Cloud point extraction for cobalt preconcentration with on-line phase separation in a knotted reactor followed by ETAAS determination in drinking waters. **Talanta**, 76: 669–673.
- Goudarzi N. 2007. Determination of trace amounts of copper in river and sea water samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) after cloud-point preconcentration. **J Braz Chem Soc**, 18: 1348–1352.
- Gurbetoğlu, G.P.Ö., 2010. Determination of cadmium using slotted quartz tube atom trap atomic absorption spectrometry and metal coatings. ODTÜ Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Güp, R., Giziroğlu, E., 2006. Metal complexes and solvent extraction properties of isonitrosoacetophenone 2-aminobenzoylhydrazone. **Spectrochimica Acta Part A**, 65: 719–726.
- Kedari, C.S., Pandit, S.S., Tripathi, S.C. 2009. Extraction of Am(III) from aqueous nitrate solutions into micellar pseudo phase of anionic or non-ionic surfactant and separation by ultrafiltration. **Journal of Membrane Science**. 341: 122-130.
- Khullar, I.P., Agarwalac, U. 1975 Complexes of 2-Mercaptobenzothiazole with Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), Pb(U), &(I), and Tl(I) **J. Chem.** 53: 1165- 1171.

- Kompany-Zareh, M., Massoumi, A., Tavallali, H. 1999. Simultaneous Spectrophotometric Determination of Copper(II) and Nickel(II) as Complexes with Sodium Diethyldithiocarbamate in an Anionic Micellar Medium Using Partial Least-Squares Regression, **Microchemical Journal**, 63: 257–265.
- Küçük Ö., Kocakerim M.M. 2005. Optimization of dissolution of ulexite in water saturated with sulphur dioxide. **Chemical Engineering and Processing** 44: 1005–1011
- Lemos V.A., Santos J.S., Baliza P.X. 2006. Me-BTABr reagent in cloud point extraction for spectrometric determination of copper in water samples. **J J Braz Chem Soc**, 17: 30–35.
- Lemos, V.A., França, R.S., Moreira, B.O. 2007. Cloud point extraction for Co and Ni determination in water samples by flame atomic absorption spectrometry. **Separation and Purification Technology**, 54: 349-354.
- Li, J.L., Chen, B.H. 2003. Equilibrium partition of polycyclic aromatic hydrocarbons in a cloud- point extraction process. **Journal of Colloid and Interface Science**, 263: 625- 632.
- Liang Li, J., Bai, D.S., Chen, B.H. 2009. Effects of additives on the cloud points of selected nonionic linear ethoxylated alcohol surfactants, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 346: 237-243.
- Liang P., Li J., Yang X. 2005. Cloud Point Extraction Preconcentration of Trace Cadmium as 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone Complex and Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry. **Microchim Acta**, 152:47–51.
- Luconi M.O., Olsina R.A., Fernández L.P., Silva M.F. 2006. Determination of lead in human saliva by combined cloud point extraction-capillary zone electrophoresis with indirect UV detection. **J Hazard Mater**, 128:240–246.
- Manzoori, J.L., Zadeh, H.A., Amjadi, M. 2007. Ultra-trace determination of silver in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry after preconcentration with a ligand-less cloud point extraction methodology. **Journal of Hazardous Materials**, 144: 458-463.
- Nagmush, A.M., Pyrzynska, K., Trojanowicz, M., 1995. Flame AAS determination of lead in water with flow-injection preconcentration and speciation using functionalized cellulose sorbents. **Talanta**, 42: 851-860.
- Nascentes, C.C., Arruda, M.A.Z. 2003. Cloud point formation based on mixed micelles in the presence of electrolytes for cobalt extraction and preconcentration. **Talanta**, 61: 759-768.

- Ojeda, C.B., Rojas, F.S. 2009. Separation and preconcentration by a cloud point extraction procedure for determination of metals: an overview. **Anal Bioanal Chem**, 394:759- 782.
- Oymak, T. 2003. Silikajel-Dimetilglioksim katı faz ekstraksiyonu ile çeşitli örneklerdeki palladyumun atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemle tayini, , Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
- Özcan, B., Soylak, M., Elçi, L. 2001. Bazı metal iyonlarının birlikte çöktürüldükten sonra FAAS ile tayinleri. **XV. Ulusal Kimya Kongresi Bildirileri**. AK- P38 (4-7 Eylül 2001). İstanbul.
- Özdemir, N. 1999. Amberlit XAD-8 ile Dolgulu Bir Kolonda inorganik Sb(III) ve Sb(V) İyonlarının Türlemesi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
- Phillip J. R. 1989 Taguchi techniques for quality engineering, McGraw-Hill, New York.
- Saat, M. 2000 Kalite denetiminde taguchi yaklaşımı, Gazi üniversitesi iktisadi idari bilimler fakültesi dergisi, cilt 2, sayı 3, Ankara.
- Saraçoğlu, S., Divrikli, Ü., Soylak, M., Elçi, L. 2002. Determination of copper, iron, lead, cadmium, cobalt and nichel by atomic absorption spectrometry in baking powder and baking soda samples after preconcentration and separation. **Journal of Food and Drug Analysis**, 10,(3):188-194.
- Shemirani F., Shokoufi N. 2006. Laser induced thermal lens spectrometry for cobalt determination after cloud point extraction. **Anal Chim Acta**, 577:238-243.
- Silva, E.L., Roldan, P.S., Giné, M.F. 2009. Simultaneous preconcentration of copper, zinc, cadmium, and nickel in water samples by cloud point extraction using 4-(2-pyridylazo)-resorcinol and their determination by inductively coupled plasma optic emission spectrometry. **Journal of Hazardous Materials** 171: 1133-1138.
- Soylak, M., 2000. Kalite Gelistirmede Deneysel Tasarım ve Taguchi yöntemi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
- Sun Z., Liang P., Ding Q, Cao J. 2006. Determination of trace nickel in water samples by cloud point extraction preconcentration coupled with graphite furnace atomic absorption spectrometry. **J Hazard Mater**, 137:943-946.
- Sürme, Y. 2005. Sulu Ortamda Bulunan Kurşun (II) İyonlarının Miseller Sistem Ekstraksiyonuyla Zenginleştirilmesi ve Tayini. Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Niğde.

- Taguchi, G., Chowdhury, S., Wu, Y. 2005 Taguchi's Quality engineering handbook, John Willey & sons inc. New Jersey.
- Taguchi, G., Wu, Y. 1989 Taguchi methods case studies from the US and Europe, Ameriken supplier institute inc., Michigan.
- Taguchi. G., 1987. System of Experimental Design. **Quality Resources**: 1.
- Tokalhoğlu, Ő., Şahin, U., Kartal, Ő., Őlgen, A. İndiyum hidroksitle birlikte okme yontemi kullanarak zenginleŐtirilen su orneklerinde bazı ağır metallerin alevli atomik absorpsiyon spektrometrik tayini. **XV. Ulusal Kimya Kongresi Bildirileri**. AK- P49(4-7 Eylul 2001), İstanbul.
- Tunçeli, A. 1998. Altın, Gümüs ve Palladyum'un AXAD-16 ile zenginleştirme Şartlarının araştırılması ve Alevli AAS ile Tayini, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara.
- Wade, L.G. 2002, Organic Chemistry, Whitman College. pp. 1168 - 1169. New Jersey.
- Willie L.H., Pramauro E. 1993, A Critical Review of Surfactant – Mediated Phase Separations (Cloud-Point Extractions), Theory and Applications, **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, 24 (2): 133 -177.
- Willie L.H., Pramauro E. 1993. A Critical Review of Surfactant – Mediated Phase Separations (Cloud-Point Extractions) : Theory and Applications, **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, 24 (2) :133 -177.
- Yıldız, A., Genç, Ö. 1993. Enstrümental Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 181-203. Ankara.
- Yıldız, D. 2006. Ni(II), Cd(II) ve Zn(II) İyonlarının streptomyces albus İmmobilize Edilmiş Sepiolitte Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması. Muğla Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Muğla.
- Yuan C.G., Jiang G.B., Cai Y.Q., He B., Liu J.F. 2004. Determination of Cadmium at the Nanogram per Liter Level in Seawater by Graphite Furnace AAS Using Cloud Point Extraction. **Atomic Spectroscopy**, 25 (4) : 170-176.
- Zorida S.F., Carolina P.S., Cristina M.S., Jose J.S.R. 2004. The use of micellar systems in the extraction and pre-concentration of organic pollutants in environmental samples, **Trends in Analytical Chemistry**, 23:

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Dilek YILDIZ
Doğum Yeri ve Tarihi : Aydın, 02.01.1978

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü
Yüksek Lisans Öğrenimi : Muğla Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Makaleler

1) Mustafa Yamaç, **Dilek Yıldız**, Cengiz Sarıkürkcü, Mustafa Çelikkollu, M. Halil Solak. “Heavy metals in some edible mushrooms from the Central, Anatolia”, Turkey, Food Chemistry, 2006.

2) Suleyman Baslar, İbrahim Kula, Yunus Dogan, **Dilek Yıldız**, Gungor Ay. “A study of trace element contents in plants growing at Honaz dağı-Denizli”, Turkey, Ekoloji, 2009.

3) Kula, İ., **Yıldız D.**, Dogan Y., Ay G., Baslar S., “Trace element contents in plants growing at mt. Akdag, Denizli”, Biotechnology & Biotechnological Equipment, 2010.

4) **Yıldız, D.**, Kula I., Ay G., Baslar S., Dogan Y., “Determination of trace elements in the plants of mt. Bozdag, İzmir, Turkey”, Arcives of Biological Sciences, 2010.

5) Cengiz Sarikurkcü, Mehmet Çopur, **Dilek Yıldız**, Ilgaz Akata, “Metal concentration of wild edible mushrooms in soguksu national park in Turkey”, Food Chemistry, 2011.

6) Ahmet Demirak, Ömer Dalman, Ezel Tilkan, **Dilek Yıldız**, Evşen Yavuz and Cansu Gökçe, “Biosorption of 2,4 dichlorophenol (2,4-DCP) onto

Posidonia oceanica (L.) seagrass in a batch system: Equilibrium and kinetic modeling”, Microchemical Journal, 2011.

b) Bildiriler

-Uluslararası

1) Kula İ., **Yıldız D.**, Şahin N., Uğurlu M., Arslan Y., “Determination of Cd and Zn by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry after Preconcentration by Streptomyces Albus immobilized on Sepiolite”, 6th Aegean Analytical Chemistry Days, Denizli-Turkey, 9-12 October 2008.

-Ulusal

1) **Dilek Yıldız**, Cengiz Sarıkürkcü, Mustafa Çelikkollu ve M. Halil Solak. “Muğla Yöresinden Toplanan Bazı Yenilebilir Mantarların Eser Metal Miktarlarının Belirlenmesi”. XIX. Ulusal Kimya Kongresi Kuşadası, 30 Eylül–4 Ekim 2005.

2) Deniz Karşlı Semiz, Cengiz Sarıkürkcü, **Dilek Yıldız**. “Asma ve Dut Yapraklarının Etanol ve Su Özütlelerinin Antioksidan Aktivitelerinin Değerlendirilmesi”. XIX. Ulusal Kimya Kongresi Kuşadası, 30 Eylül–4 Ekim 2005.

3) Cengiz Sarıkürkcü, **Dilek Yıldız**, Olcay Ceylan. “*Anchusa undulata* subsp. *hybrida* (Boraginaceae) Bitkisi Metanol Özütünün Toplam Fenolik Ve Flavonoid Bileşik Miktarlarının Ve Antioksidan Aktivitelerinin Belirlenmesi”, III. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Çanakkale, 5–7 Temmuz 2006.

4) Cengiz Sarıkürkcü, **Dilek Yıldız**, Veli Türkmen. “Muğla Yöresi Propolislerinin Cu, Fe, Zn, Ca, Mg, K ve Na İçeriklerinin ICP-OES İle Belirlenmesi”, III. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Çanakkale, 5–7 Temmuz 2006.

5) **Dilek Yıldız**, İbrahim Kula, Nurettin Şahin, Mehmet Uğurlu. “Streptomyces albus immobilize edilmiş sepiolit ile nikel zenginleştirme şartlarının araştırılması”, III. Ulusal Analitik Kimya kongresi, Çanakkale, 5-7 Temmuz 2006.

6) **Dilek Yıldız**, Cengiz Sarıkürkcü, Mustafa Çelikkollu, M. Halil Solak, Ilgaz Akata. “Kızılcahamam Soğuksu Milli Parkından Toplanan Bazı Yenilebilir

Mantarların Eser Metal Miktarlarının Belirlenmesi”, XX. Ulusal Kimya Kongresi, Kayseri, 4–8 Eylül 2006.

7) Cengiz Sarıkürkcü, **Dilek Yıldız**, M. Halil Solak, Mustafa Çelikkollu “Isparta Yöresinden Toplanan Bazı Yenilebilir Mantarların Eser Metal Miktarlarının Belirlenmesi” IV. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Elazığ, 25–27 Haziran 2008.

8) **Dilek Yıldız**, Cengiz Sarıkürkcü, Muhammed Karabaş, Mustafa Demir “Muğla Ve Yöresinde Sebze Olarak Tüketilen Bazı Yabani Bitkilerin Metal İçeriklerinin Belirlenmesi” I. Eser Analiz Çalıştayı, Denizli, 22-25 Nisan 2010.

c) Katıldığı Projeler

1) “Göcek Koyları Deniz Kirliliği İzleme Projesi”, **Araştırmacı**, Muğla Üniversitesi, 2004-2006.

2) “Deniz Çayırları (Posidonia Oceanica) Kullanılarak Bazı Metal İyonlarının Biyosorpsiyonla Uzaklaştırılması”, **Araştırmacı**, TÜBİTAK, 2006-2008.

3) “Katalitik CVOCs Oksidasyon Reaksiyonu için Kil Kataliz Sistemlerinin Tasarımı”, **Araştırmacı**, TÜBİTAK, 2007-2010.

4) “Bazı Metal İyonlarının Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu ile Zenginleştirilerek AAS ile tayini ve Analiz Koşullarının Deneysel Tasarım ile Optimizasyonu”, ADÜ Bilimsel Araştırma Fonu, FEF 10010, **Araştırmacı**, 2010-

İŞ DENEYİMİ

Yer	Yıl	Görev
Emekçioğlu Tuz Fabrikası Şereflikoçhisar/ANKARA	2000-2001	Kimyager
Muğla Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü	2001-	Uzman

İLETİŞİM

E-posta Adresi : dyildiz@mu.edu.tr
Tarih : 23.09.2011

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI.....	iii
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI	v
ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
ÖNSÖZ	xi
SİMGELER DİZİNİ	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
1.1. Ağır Metaller ve Bazı Özellikleri	3
1.2. Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri	4
1.2.1. Birlikte çöktürme	6
1.2.2. Sıvı-Sıvı ekstraksiyonu.....	6
1.2.3. Elektrolitik zenginleştirme	7
1.2.4. Katı faz ekstraksiyonu	7
1.2.5. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (Cloud Point Extraction(CPE)).....	7
1.2.5.1. Yüzey aktif maddeler ve miseller.....	7
1.2.5.2. Kritik miseller derişimi.....	10
1.2.5.3. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu uygulanması	11
1.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	14
1.3.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	15
1.3.2. Işık Kaynakları.....	15
1.3.2.1. Oyuk katot lambaları	16
1.3.2.2. Çok elementli lambalar.....	17
1.3.2.3. Elektrotsuz boşalım lambaları.....	17
1.3.3. Kaynak Modülasyonu	17
1.3.4. Atomlaştırıcılar	18
1.3.4.1. Alevli atomlaştırıcılar.....	18
1.3.4.2. Alevsiz atomlaştırıcılar.....	19

1.3.5. Monokromatör	20
1.3.6. Detektör	20
1.3.7. AAS'de Girişimler	20
1.3.7.1. Kimyasal girişimler	20
1.3.7.2. Fiziksel girişimler	21
1.3.7.3. İyonlaşma girişimi	21
1.3.7.4. Spektral girişimler	22
1.3.7.5. Zemin girişimi	22
1.3.8. Zemin Düzeltme Teknikleri	23
1.3.8.1. Çift hat yöntemi	23
1.3.8.2. Sürekli ışık kaynağı yöntemi	23
1.3.8.3. Zeeman yöntemi	24
1.3.8.4. Smith-Hieftje Yöntemi	25
1.4. Analitik Performansı ile İlgili terimler	25
1.4.1. Duyarlık	25
1.4.2. Doğruluk	25
1.4.3. Kesinlik	25
1.4.4. Gözlenebilme sınırı (LOD)	25
1.4.5. Tayin Sınırı (LOQ)	26
1.4.6. Kalibrasyon Doğrusu ve Analitik Aralık	26
1.5. Taguchi Yöntem	26
1.5.1. Kayıp Fonksiyonu	27
1.5.2. Performans Karakteristiği	31
1.5.3. Performans İstatistiği	32
1.5.4. Ortogonal Dizinler	33
1.5.5. Taguchi Yönteminin Uygulama Basamakları	36
1.5.5.1. Problemin belirlenmesi	37
1.5.5.2. Performans karakteristiğinin ve ölçüm sistemlerinin belirlenmesi	37
1.5.5.3. Performans karakteristiğini etkileyen faktörlerin ve seviyelerinin belirlenmesi	37

1.5.5.4. Faktörlerin kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen faktörler olarak ayrılması.....	38
1.5.5.5. Etkileşimlerin belirlenmesi.....	38
1.5.5.6. Uygun ortogonal dizinin seçilmesi ve faktörlerin bu dizinlere atanması..	41
1.5.5.7. Performans istatistiklerinin belirlenmesi.....	42
1.5.5.8. Deneilerin yapılması ve sonuçların kaydedilmesi.....	42
1.5.5.9. Verilerin analizi.....	43
1.5.5.10. Doğrulama deneyinin yapılması.....	43
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	44
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	51
3.1. Deneilerde Kullanılan Cihazlar.....	51
3.1.1. AAS (Atomik Absorpsiyon Spektrometresi).....	51
3.1.2. pH metre.....	51
3.1.3. Sabit Sıcaklık Su Banyosu.....	51
3.2. Deneilerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	52
3.2.1. Yüzey Aktif Maddeler.....	53
3.2.2. Kompleks Yapıcı Maddeler.....	53
3.2.2.1. İsonitroasetofenon 2- aminobenzoilhidrazon ligandı.....	53
3.2.2.2. 4-(2-piridinazo)-resorsinol (PAR).....	55
3.2.2.3. 2-Mercaptobenzotiazol(2-MBT).....	56
3.2.2.4. Sodyum Dietilditiyokarbamat (NaDDTC).....	57
3.2.2.5. α -benzil dioksim (BDO).....	58
3.3. Deneilerde Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanması.....	60
3.3.1. Stok Ligand Çözeltilerinin Hazırlanması.....	60
3.3.1.1. isonitroasetofenon 2- aminobenzoilhidrazon stok çözeltisi, 50 mmol/L..	60
3.3.1.2. 4-(2-piridinazo)-resorsinol (PAR) stok çözeltisi, 100 mmol/L.....	60
3.3.1.3. 2-mercaptobenzotiazol (MBT) stok çözeltisi, 100 mmol/L.....	60
3.3.1.4. Sodyum dietilditiyokarbamat (NaDDTC) stok çözeltisi, 100 mmol/L.....	60
3.3.1.5. α -benzil dioksim (BDO) stok çözeltisi, 100 mmol/L.....	61
3.3.2. Yüzey Aktif Madde Stok Çözeltilerinin Hazırlanması.....	61
3.3.2.1. Tergitol 15-s-7 stok çözeltisi, %10'luk (m/v).....	61

3.3.2.2. Tergitol 15-s-9 stok çözeltisi, %10'luk (m/v).....	61
3.3.3. Metal Çözeltilerinin Hazırlanması	61
3.3.3.1. Bakır (II) çözeltisi, 100 µg/mL.....	61
3.3.3.2. Kadmiyum (II) çözeltisi, 100 µg/mL.....	61
3.3.3.3. Kurşun (II) çözeltisi, 100 µg/mL.....	61
3.3.3.4. Kobalt (II) çözeltisi, 100 µg/mL.....	62
3.3.3.5. Nikel (II) çözeltisi, 100 µg/mL.....	62
3.3.3.6. K(I) çözeltisi, 50000 µg/mL.....	62
3.3.3.7. Mg(II) çözeltisi, 10000 µg/mL.....	62
3.3.4. Asit ve Baz Çözeltilerinin Hazırlanması	62
3.3.4.1. Sodyum hidroksit çözeltisi, 0,05 M.....	62
3.3.4.2. Sodyum hidroksit çözeltisi, 0,25 M.....	62
3.3.4.3. Sodyum hidroksit çözeltisi, 2 M.....	62
3.3.4.4. Hidroklorik asit çözeltisi, 2 M	63
3.3.4.5. Metanol içerisinde HNO ₃ çözeltisi, 1 M.....	63
3.4. Paket Program.....	63
3.5. Deneysel Çalışma.....	63
3.5.1. Bakır (II) için Optimizasyon İşlemlerinin Yapılması.....	67
3.5.2. Kadmiyum (II) için Optimizasyon İşlemlerinin Yapılması	70
3.5.3. Kurşun (II) için Optimizasyon İşlemlerinin Yapılması	73
3.5.4. Kobalt (II) için Optimizasyon İşlemlerinin Yapılması	76
3.5.5. Nikel (II) için Optimizasyon İşlemlerinin Yapılması.....	79
3.6. Geri Kazanıma Yabancı İyon Etkisi.....	81
3.7. Yöntemin Kalibrasyon Grafiği ve Gözlenebilme Sınırının Elde Edilmesi.....	82
3.8. Sertifikalı Standart Referans Maddenin Analizi	82
3.9. Yöntemin Çeşitli Su Örneklerine Uygulanması.....	82
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	83
4.1. Bakır (II) için Optimum Şartlar	83
4.1.1. Bakır (II) için Tergitol 15-s-7 Kullanılarak Elde Edilen Optimum Şartlar..	83
4.1.1.1. Bakır (II) için Tergitol 15-s-7 ile doğrulama deneyinin yapılması.....	88
4.1.2. Bakır (II) için Tergitol 15-s-9 Kullanılarak Elde Edilen Optimum Şartlar..	89

4.1.2.1. Bakır (II) için Tergitol 15-s-9 ile doğrulama deneyinin yapılması	94
4.2. Kadmiyum (II) için Optimum Şartlar	96
4.2.1. Kadmiyum (II) için Tergitol 15-s-7 Kullanılarak Elde Edilen Optimum Şartlar.....	96
4.2.1.1. Kadmiyum (II) için Tergitol 15-s-7 ile doğrulama deneyinin yapılması	102
4.2.2. Kadmiyum (II) için Tergitol 15-s-9 Kullanılarak Elde Edilen Optimum Şartlar.....	103
4.2.2.1. Kadmiyum (II) için Tergitol 15-s-9 ile doğrulama deneyinin yapılması	108
4.3. Kurşun (II) için Optimum Şartlar	110
4.3.1. Kurşun (II) için Tergitol 15-s-7 Kullanılarak Elde Edilen Optimum Şartlar.....	110
4.3.1.1. Kurşun (II) için Tergitol 15-s-7 ile doğrulama deneyinin yapılması.....	115
4.3.2. Kurşun (II) için Tergitol 15-s-9 Kullanılarak Elde Edilen Optimum Şartlar.....	116
4.3.2.1. Kurşun (II) için Tergitol 15-s-9 ile doğrulama deneyinin yapılması.....	121
4.4. Kobalt (II) için Optimum Şartlar	122
4.4.1. Kobalt (II) için Tergitol 15-s-7 Kullanılarak Elde Edilen Optimum Şartlar.....	122
4.4.1.1. Kobalt (II) için Tergitol 15-s-7 ile doğrulama deneyinin yapılması.....	127
4.4.2. Kobalt (II) için Tergitol 15-s-9 Kullanılarak Elde Edilen Optimum Şartlar.....	128
4.4.2.1. Kobalt (II) için Tergitol 15-s-9 ile doğrulama deneyinin yapılması.....	133
4.5. Nikel (II) için Optimum Şartlar	134
4.5.1. Nikel (II) için Tergitol 15-s-7 Kullanılarak Elde Edilen Optimum Şartlar	134
4.5.1.1. Nikel (II) için Tergitol 15-s-7 ile doğrulama deneyinin yapılması	139
4.5.2. Nikel (II) için Tergitol 15-s-9 Kullanılarak Elde Edilen Optimum Şartlar	140
4.5.2.1. Nikel (II) iyonu için Tergitol 15-s-9 ile doğrulama deneyinin yapılması	145
4.6. Geri Kazanıma Yabancı İyon Etkisi	147
4.6.1. Bakır (II)'nin Zenginleştirilmesinde Yabancı İyon etkisi.....	147
4.6.1.1. Tergitol 15-s-7 kullanılarak Bakır (II)'nin zenginleştirilmesinde yabancı iyon etkisi.....	148

4.6.1.2. Tergitol 15-s-9 kullanılarak Bakır (II)'nin zenginleştirilmesinde yabancı iyon etkisi	148
4.6.2. Kadmiyum (II)'nin Zenginleştirilmesinde Yabancı İyon etkisi	149
4.6.2.1. Tergitol 15-s-7 kullanılarak Cd(II)'nin zenginleştirilmesinde yabancı iyon etkisi	149
4.6.2.2. Tergitol 15-s-9 kullanılarak Kadmiyum (II)'nin zenginleştirilmesinde yabancı iyon etkisi	149
4.6.3. Kurşun (II)'nin Zenginleştirilmesinde Yabancı İyon etkisi	150
4.6.3.1. Tergitol 15-s-7 kullanılarak Kurşun (II)'nin zenginleştirilmesinde yabancı iyon etkisi	150
4.6.3.2. Tergitol 15-s-9 kullanılarak Kurşun (II)'nin zenginleştirilmesinde yabancı iyon etkisi	151
4.6.4. Kobalt (II)'nin Zenginleştirilmesinde Yabancı İyon etkisi	151
4.6.4.1. Tergitol 15-s-7 kullanılarak Kobalt (II)'nin zenginleştirilmesinde yabancı iyon etkisi	151
4.6.4.2. Tergitol 15-s-9 kullanılarak Kobalt (II)'nin zenginleştirilmesinde yabancı iyon etkisi	152
4.6.5. Nikel (II)'nin Zenginleştirilmesinde Yabancı İyon etkisi	152
4.6.5.1. Tergitol 15-s-7 kullanılarak Ni(II)'nin zenginleştirilmesinde yabancı iyon etkisi	153
4.6.5.2. Tergitol 15-s-9 kullanılarak Nikel (II)'nin zenginleştirilmesinde yabancı iyon etkisi	153
4.7. Yöntemin Kalibrasyon Grafiği ve Gözlenebilme Sınırının Elde Edilmesi...	154
4.7.1. Bakır (II) İçin Kalibrasyon Grafiği ve Gözlenebilme Sınırı Elde Edilmesi	154
4.7.2. Kadmiyum (II) İçin Kalibrasyon Grafiği ve Gözlenebilme Sınırı Elde Edilmesi	155
4.7.3. Kurşun (II) İçin Kalibrasyon Grafiği ve Gözlenebilme Sınırı Elde Edilmesi	157
4.7.4. Kobalt (II) İçin Kalibrasyon Grafiği ve Gözlenebilme Sınırı Elde Edilmesi	158

4.7.5. Nikel (II) İçin Kalibrasyon Grafiği ve Gözlenebilme Sınırı Elde Edilmesi	160
4.8. Sertifikalı Standart Referans Maddenin Analizi	161
4.9. Yönteminin eşitli Su rneklerine Uygulanması	162
5. SONUÇ	165
KAYNAKLAR.....	169
ÖZGEÇMİŞ	175